

⑯ 日本国特許庁 (JP)
 ⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭59-162548

⑮ Int. Cl.³
 G 03 C 7/38

識別記号

厅内整理番号
 7265-2H

⑯ 公開 昭和59年(1984)9月13日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 28 頁)

④ マゼンタ色画像形成方法

② 特願 昭58-23434

② 出願 昭58(1983)2月15日

⑦ 発明者 佐藤忠久

南足柄市中沼210番地富士写真
 フィルム株式会社内

⑦ 発明者 川岸俊雄

南足柄市中沼210番地富士写真
 フィルム株式会社内

⑦ 発明者 古館信生

南足柄市中沼210番地富士写真
 フィルム株式会社内

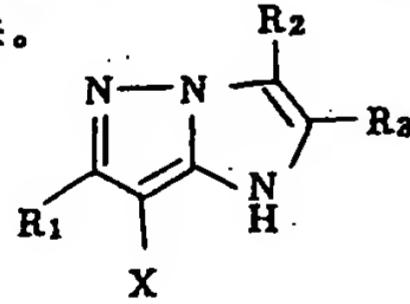
⑦ 出願人 富士写真フィルム株式会社
 南足柄市中沼210番地

明細書の序書(内容に変更なし)

1. 発明の名称 マゼンタ色画像形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式で示されるカプラーの存在下で、
 ハロゲン化銀感光材料を芳香族一级アミンを含む
 現像液で現像することを特徴とするマゼンタ色画
 像形成方法。



但し、式中、R₁、R₂、R₃は水素原子または置換基を表わし、Xは水素原子またはカツプリング離脱基を表わす。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン化銀によつて酸化された芳香族一级アミンの酸化生成物とカツプリング反応して新規なマゼンタ色画像を形成する画像形式法に関する。さらに詳しくは新規なマゼンタカプラーであるイミダゾ[1,2-b]ピラゾールを使用する画像形式法に関する。

露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族一级アミン系カラー現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチソ、フェノキサシン、フェナジン及びそれに類する色素ができ、色画像が形成されることとは良く知られている。

これらのうち、マゼンタ色画像を形成するためには5-ピラゾロン、シアノアセトフェノン、インダゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く実用に供され、研究が進められていたのはほとんど5-ピラゾロン類であつた。5-ピラゾロン系カプラーから形成される色素は熱、光に対する堅牢性に優れているが、430 nm付近に黄色成分を有する不要吸収が存在していて色にどりの原因となつている事が知られていた。

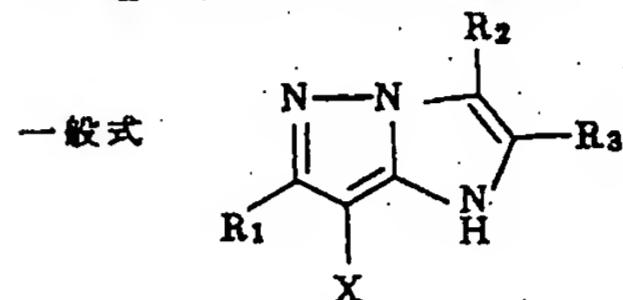
この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成骨核として英国特許1,047,612号に記載されるピラゾロベンズイミダゾール骨核、米国特許

3770, 447号に記載されるインダゾロン骨核、また米国特許3,725,067号に記載されるピラゾロトリアゾール骨核が提案されている。

しかしながらこれらの特許に記載されているマゼンタカプラーは、ゼラチンのような親水性保護コロイド中に分散されたかたちで、ハロゲン化銀乳剤に混合するとき、不満足の色画像しか与えなかつたり、高沸点有機溶媒への溶解性が低かつたり、合成的に困難であつたり、普通の現像液では比較的ひくいカップリング活性しか有さなかつたりして未だ不満足のものである。

本発明の発明者は、ヨーピラゾロン系カプラーの色相上最大の欠点である430nm付近の副吸収を示さない新しいタイプのマゼンタ色画像カプラーを種々探索した結果、短波長側に副吸収を示めさなく、色像の堅牢性の高く、合成的にも容易な一連のカプラー群に到達した。したがつて本発明の目的は、色再現上優れ、発色速度、最大発色濃度に優れ、合成的にも優れ、カップリング活性位に離脱基を導入することによつて、いわゆるユ

当量化でき、使用銀量も削減できる新規なマゼンタ色画像形成カプラーを提供し、これらのカプラーを使用したマゼンタ色画像形成法を提供することにある。前記の目的は下記一般式で表わされるカプラーとして新規なイミダジ[1,2-β]ピラゾール型化合物を現像主葉の酸化生成物とカップリングし、マゼンタ色画像を形成することによつて達成することができた。



但し、式中、R₁、R₂、R₃は水素原子または置換基を表わし、Xは水素原子またはカップリング離脱基を表わす。

好ましくは、R₁、R₂、R₃は各々水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレトイド基、スルフアモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アル

コキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルフアモイル基、スルホニル基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、またはアルコキシカルボニル基を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子、イオウ原子、炭素原子で連結する基でカップリング離脱する基を表わす。またR₂、R₃が互いに連結して芳香環以外の5員、6員または7員の環を形成してもよい。さらにまたR₁、R₃はハロゲン原子でもよい。

さらに詳しく述べて、R₁、R₂、R₃は各々水素原子アルキル基(炭素数1～3.2の直鎖、分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、等、これらは酸素原子、窒素原子、イオウ原

子、カルボニル基で連結する置換基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、またはハロゲン原子で置換していてもよく、例えば、メチル基、プロピル基、1-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、2-メタシスルホニルエチル基、3-(3-ペントデシルフェノキシ)プロピル基、3-(4-(2-[4-(4-ヒドロキシブエニルスルホニル)フェノキシ]ドデカンアミド)フェニル)プロピル基、2-エトキシリトリデシル基、トリフルオロメチル基、シクロペンチル基、3-(2,4-ジイミルフェノキシ)プロピル基、等)」アリール基(例えば、フェニル基、4-1-ブチルフェニル基、2,4-ジイミルフェニル基、4-テトラデカンアミドフェニル基、等)、ヘテロ環基(例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアソリル基、等)、シアノ基、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルエトキシ基、等)、アリールオキシ基(例えば、

フエノキシ基、2-メチルフエノキシ基、4-*t*-ブチルフエノキシ基、等)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、等)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、等)、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、 α -(2,4-ジ-*t*-アミルフエノキシ)ブチルアミド基、 τ -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド基、 α -(4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フエノキシ)デカンアミド基、等)、アニリノ基(例えばフエニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリノ基、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ- α -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド)アニリノ基、等)、ウレイド基(例えば、フエニルウレイド基、メチルウレイド基、N,N-ジブチルウレイド基、等)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ基、等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、

オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、2-フエノキシエチルチオ基、3-フエノキシプロピルチオ基、3-(4-*t*-ブチルフェノキシ)プロピルチオ基、等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ブロキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ基、3-ペントデシルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、4-テトラデカンアミドフェニルチオ基、等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等)、スルホニアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、D-トルエンスルホンアミド基、オクタデカンスルホンアミド基、2-メチルオキシ-*t*-ブチルベンゼンスルホンアミド基、等)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N,N-ジブチルカルバモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-(3-(2,4-ジ-*t*-ブチル-

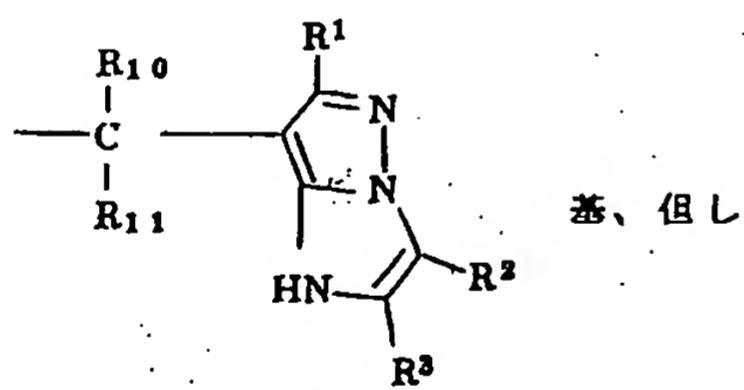
アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイル基、等)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N,N-ジエチルスルファモイル基、等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、オクタデンルオキシカルボニル基等)

「ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フエニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、等)カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ基、等)シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基、ジブチルメチルシリルオキシ基、等)アリールオキシカル

ボニルアミノ基(例えば、フエノキシカルボニルアミノ基、等)、イミド基(例えば、N-スクシニミド基、N-フタルイミド基、3-オタタデセニルスルシンイミド基、等)ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジ-フエノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基、2-ビリジルチオ基、等)スルフィニル基(例えば、ドデカンスルフィニル基、3-ペントデシルフェニルスルフィニル基、3-フエノキシプロピルスルフィニル基、等)ホスホニル基(例えば、フエノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、エニルホスホニル基、等)アリールオキシカルボニル基(例えば、フエノキシカルボニル基、等)アシル基(例えば、アセチル基、3-フエニルプロパンオイル基、ベンゾイル基、4-ドデシルオキシベンゾイル基、等)」を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子等)、カルボキシ基、または酸素原子で連結する基(例えば、アセトキシ基、プロパンオイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、エ

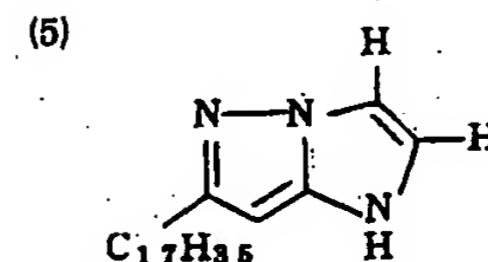
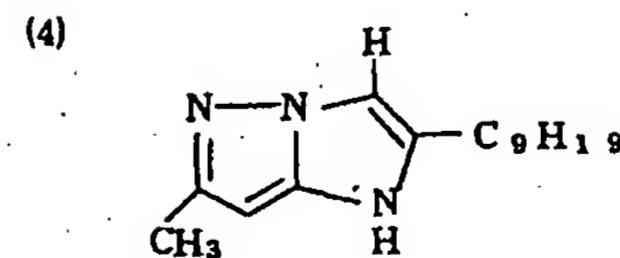
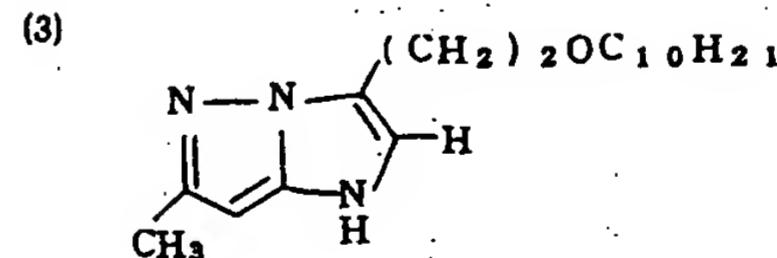
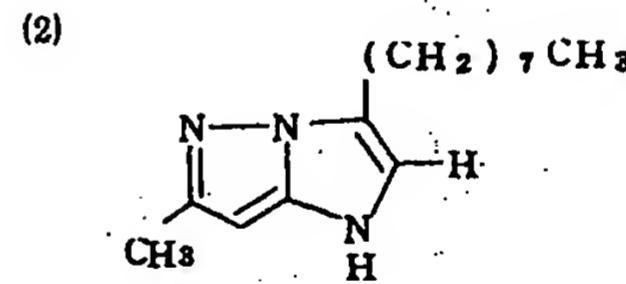
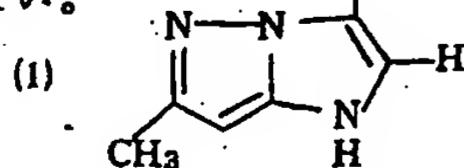
トキシオキザロイルオキシ基、ピルビルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フエノキシ基、 α -シアノフェノキシル基、 α -メタンスルホンアミドフェノキシ基、 α -ナフトキシ基、 β -ペントデシルフェノキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、エトキシ基、 γ -シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、 α -フエネチルオキシ基、 α -フエノキシエトキシ基、 α -フェニルテトラゾリルオキシ基、 α -ベンゾチアゾリルオキシ基、等)、窒素原子で連結する基(例えば、ベンゼンスルホンアミド基、N-エチルトルエンスルホンアミド基、ペプタフルオロブタンアミド基、2,3,4,5,6-ペントフルオロベンズアミド基、オクタシスルホンアミド基、p-シアノフェニルウレド基、N,N-ジエチルスルフアモノイルアミノ基、N-ビペリジル基、5,5-ジメチル-2,4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、N-ベジル-5-エトキシ-3-ヒダントイニル基、2N-1、N-ジオキソ-3(2H)-オキソ-1、 γ -ベンゾイソチアゾリル基、 γ -オキソ-

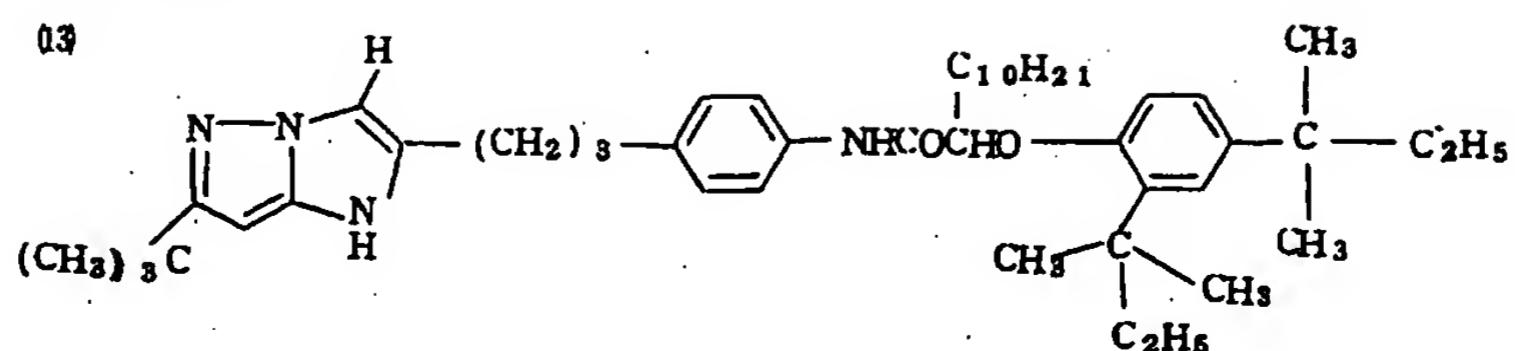
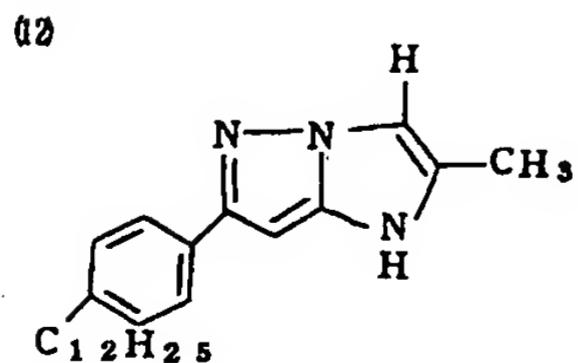
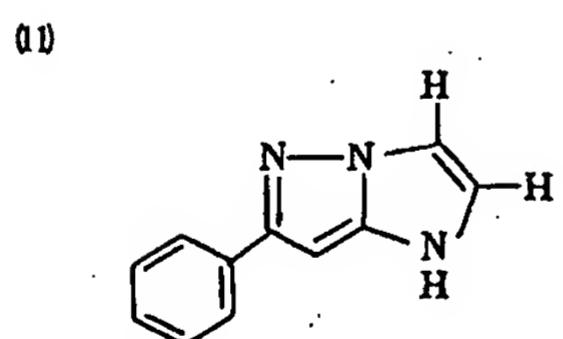
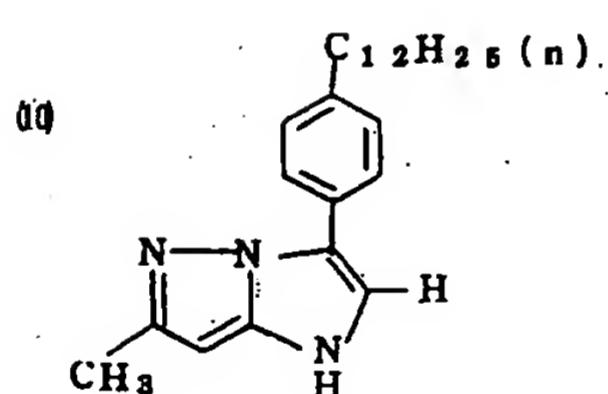
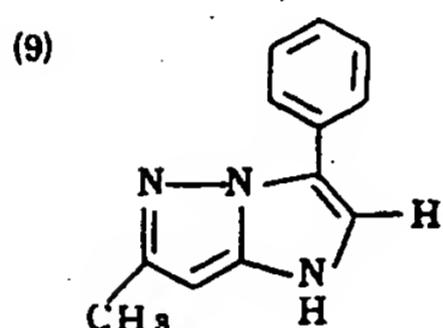
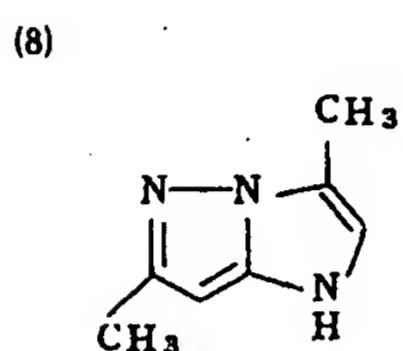
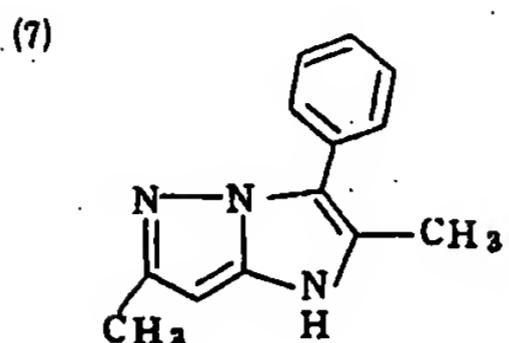
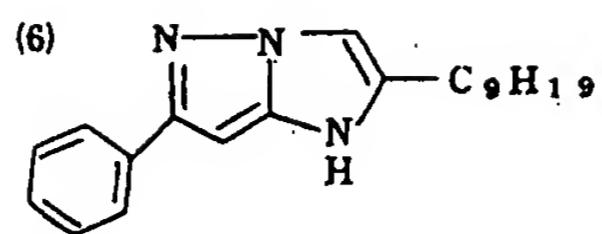
1、 γ -ジヒドロ-1-ピリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3,5-ジエチル-1,2,4-トリアゾール-1-イル、5-または6-ブロモベンゾトリアゾール-1-イル、5-メチル-1,2,3,4-テトラアゾール-1-イル基、ベンズイミダゾリル基、「4-メトキシフェニルアゾ基、4-ビバロイルアミノフェニルアゾ基、 γ -ヒドロキシ-4-プロパンイルフェニルアゾ基等)イオウ原子で連結する基(例えば、フェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、2-メトキシ-5-メオクチルフェニルチオ基、4-メタンスルホニルチオ基、4-オクタシスルホンアミドフェニルチオ基、ベンジルチオ基、 γ -シアノエチルチオ基、 α -フエニル-2,3,4,5-テトラゾリルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、チオシアノ基、N,N-ジエチルチオカルボニルチオ基、ドデシルオキシチオカルボニルチオ基等)炭素原子で連結する基(例えば、トリフェニルメチル基、ヒドロキシメチル基、



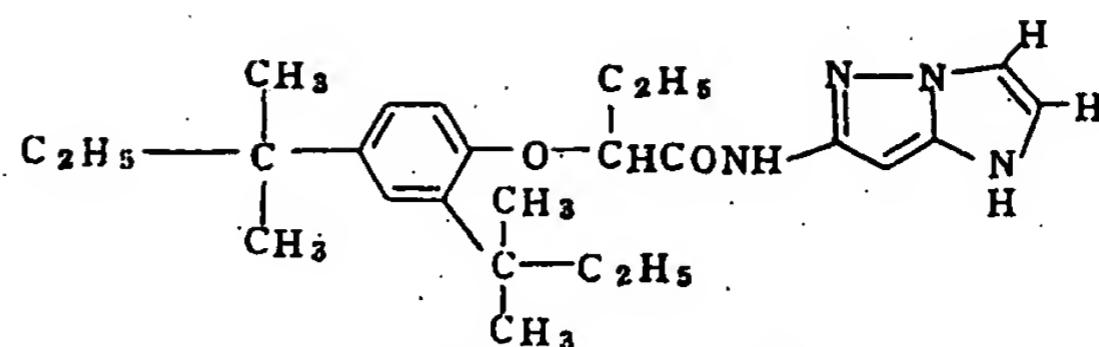
R₁₀, R₁₁は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、R¹, R², R³はすでに定義したと同じ意味を有する、等)を表わし、R₂とR₃が互いに連結して形成される芳香環以外の環としてはシクロヘンテングル、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環がある。

本発明にかかる代表的なマゼンタカプラーの具体例を示すが、これらによつて限定されるものではない。

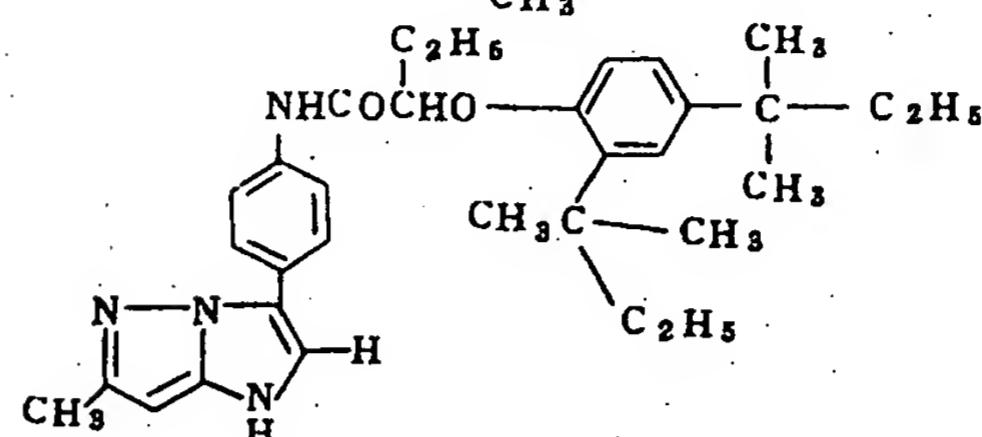




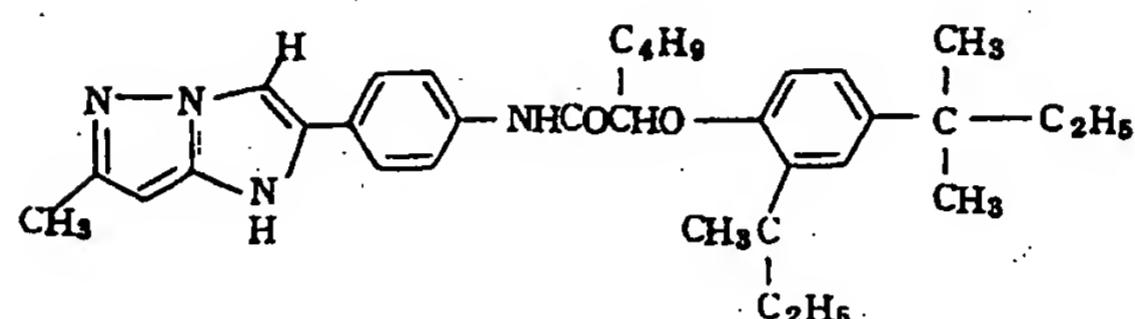
(4)



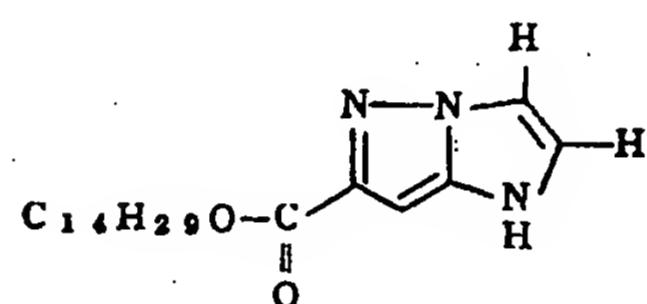
(5)



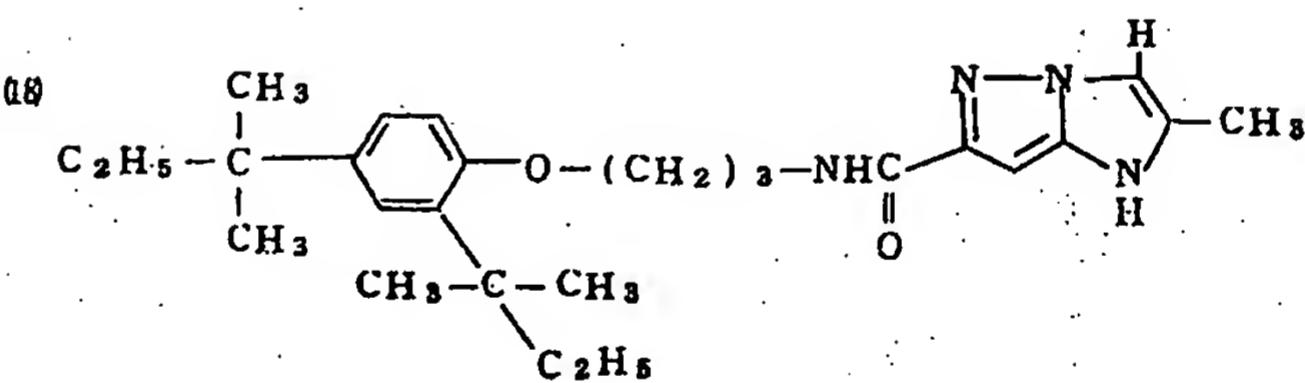
(6)



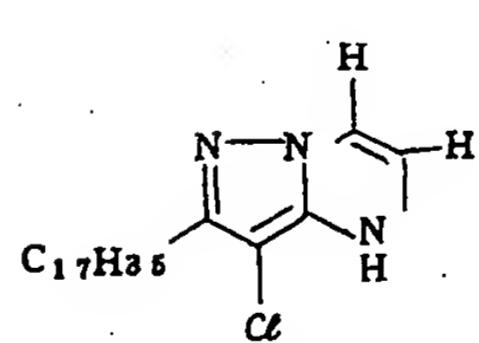
(7)



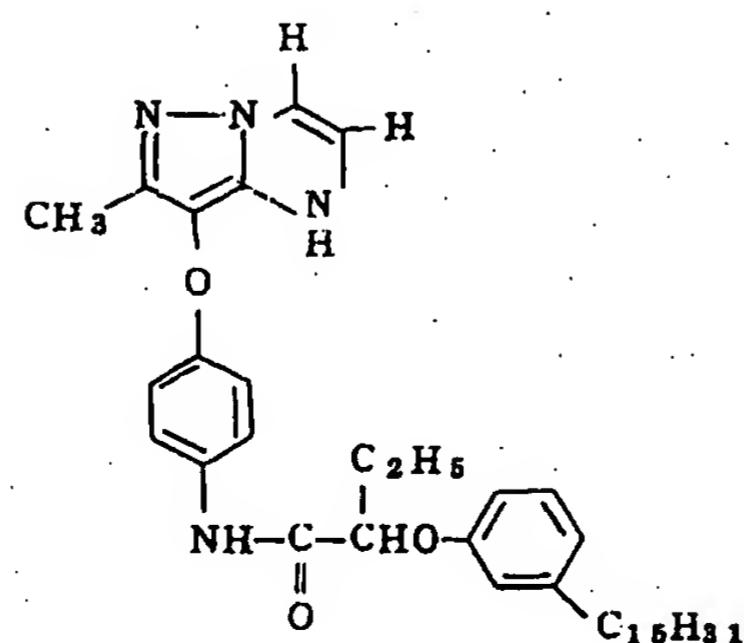
(8)

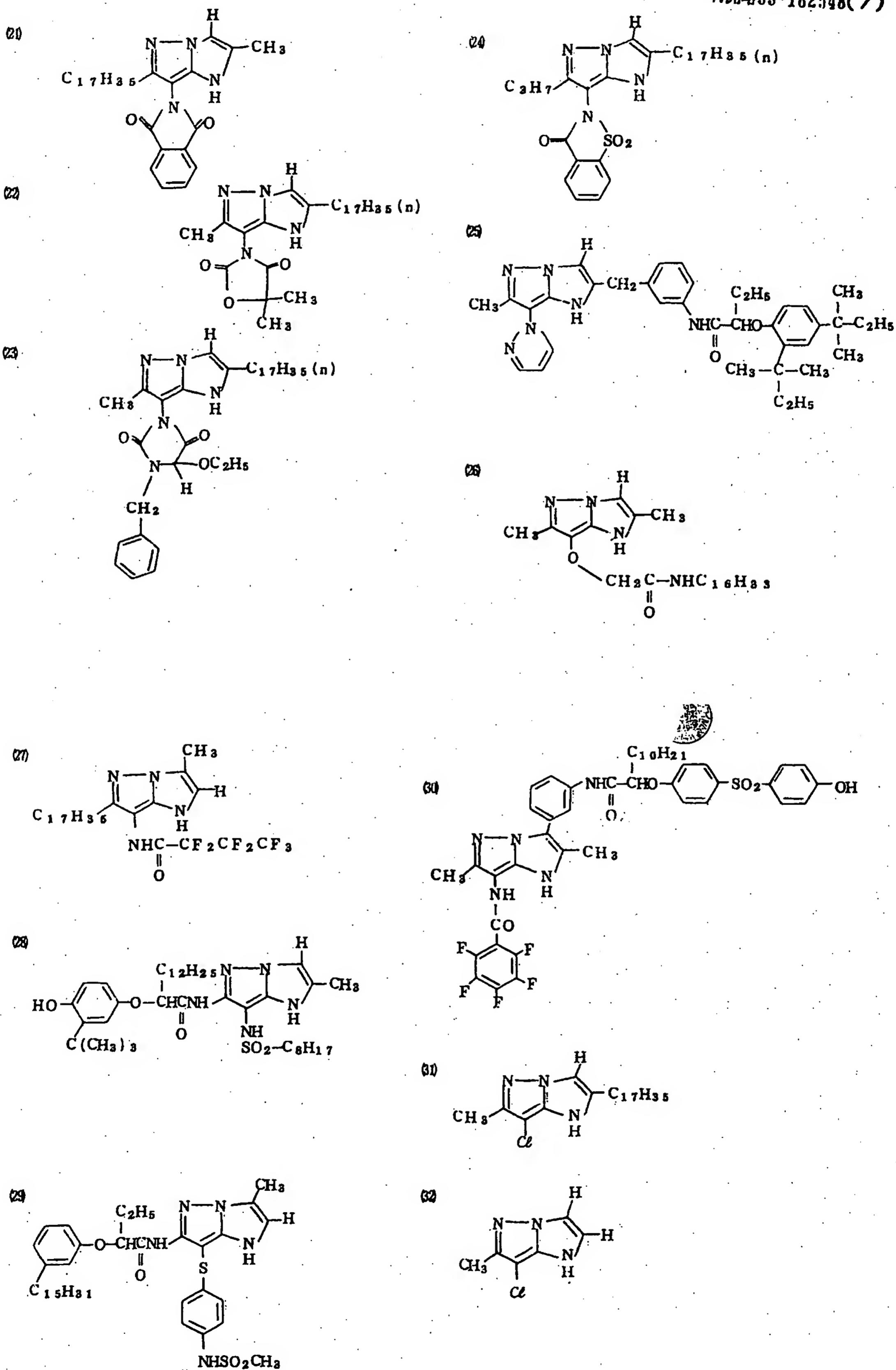


(9)

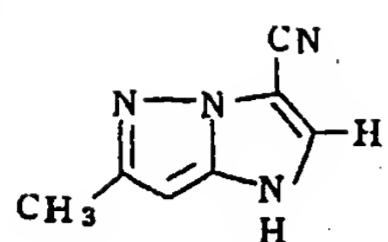


(10)

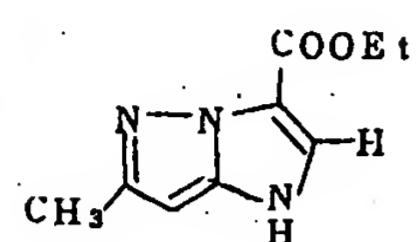




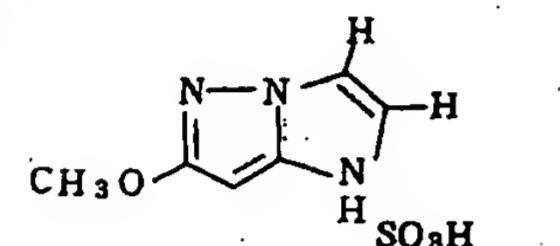
(33)



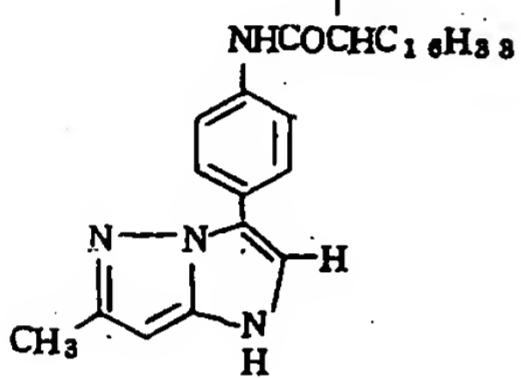
(34)



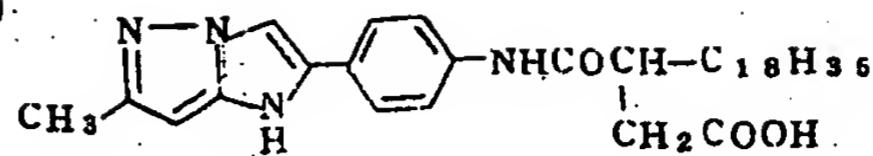
(35)



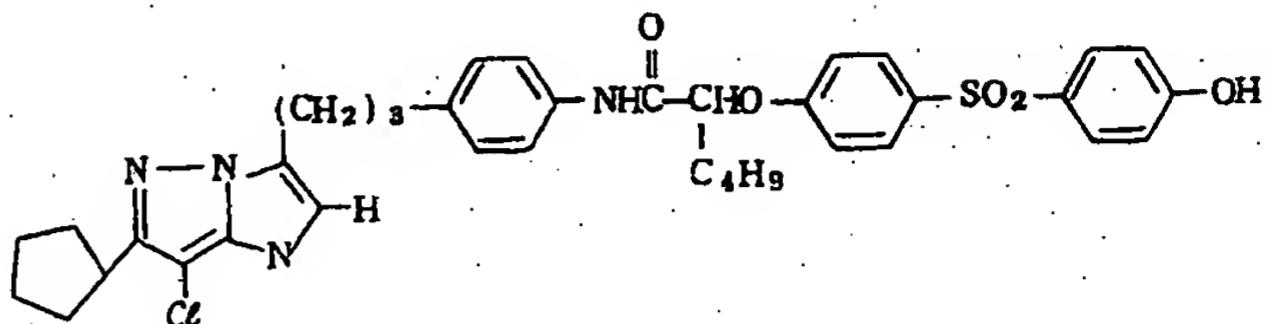
(36)



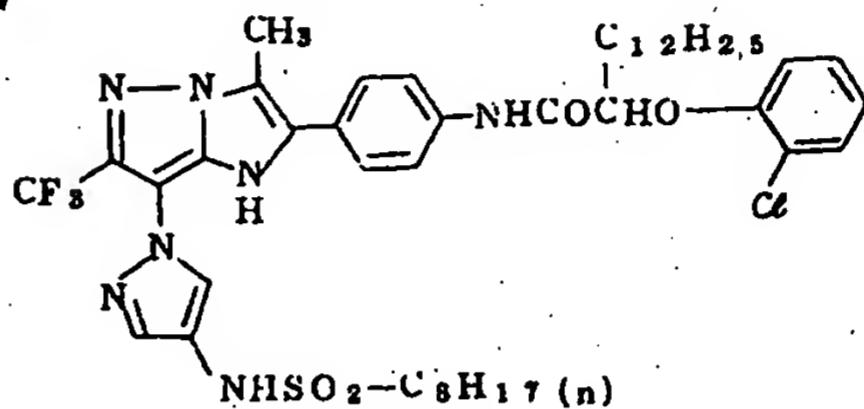
(37)



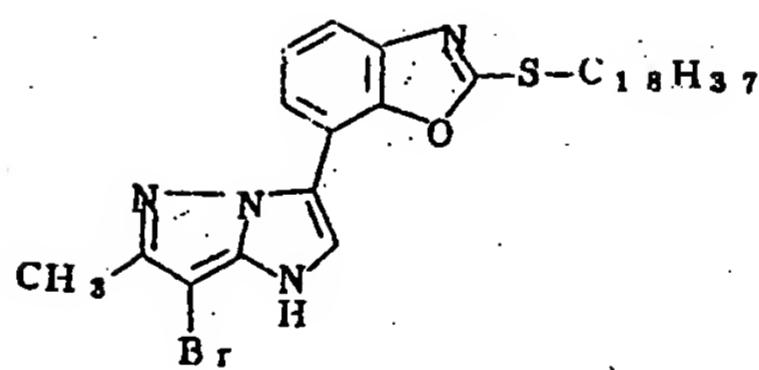
(38)



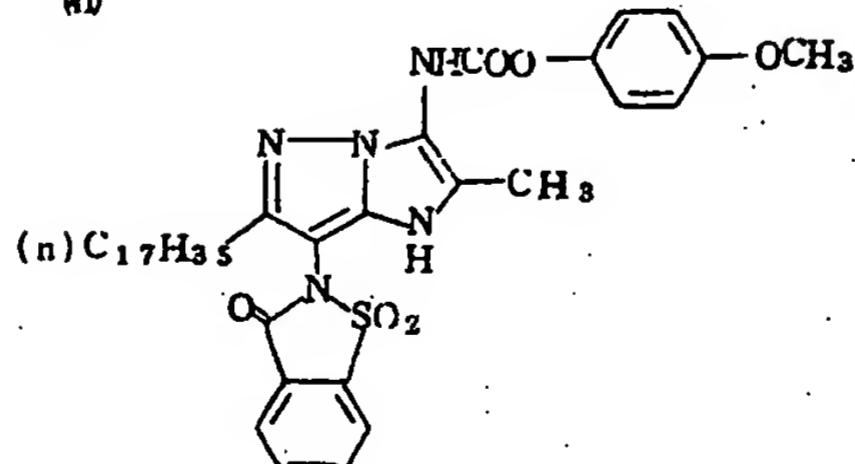
(39)



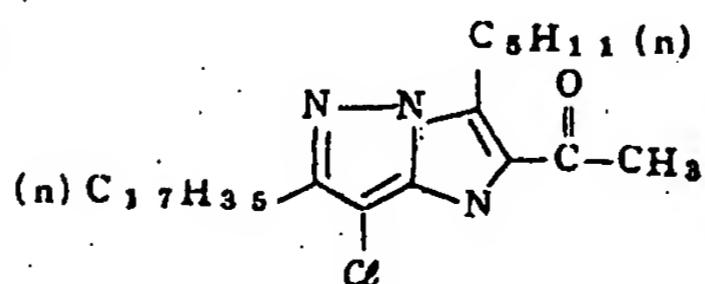
(40)



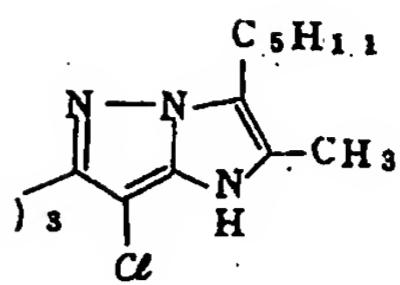
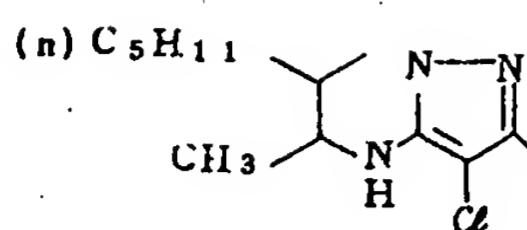
(41)



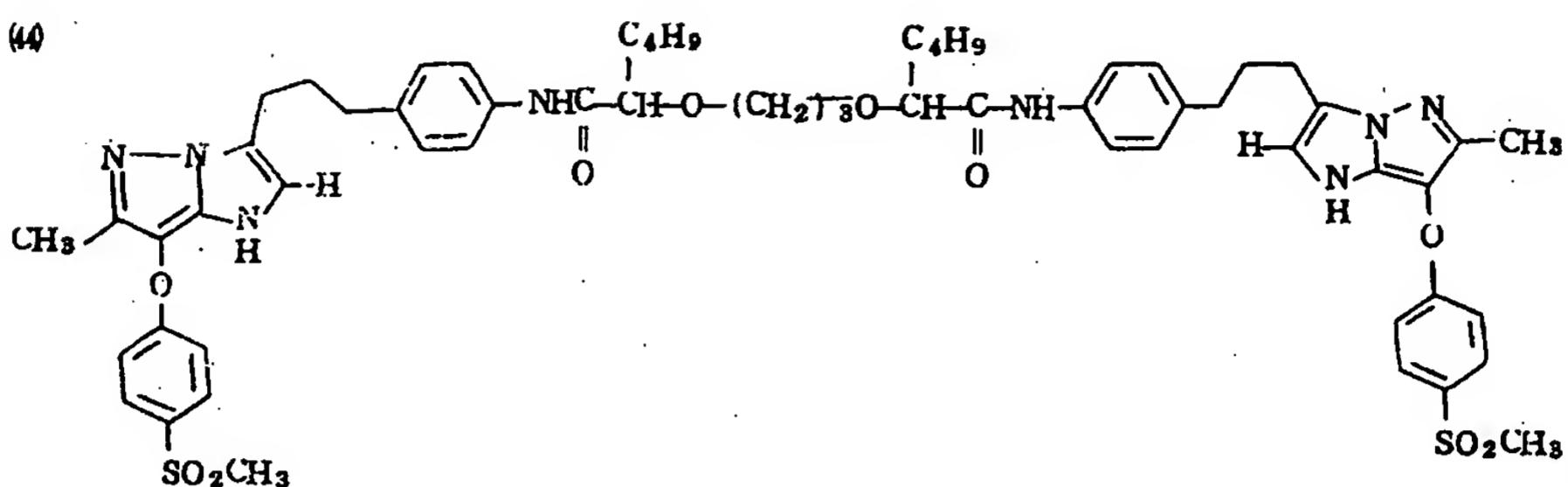
(42)



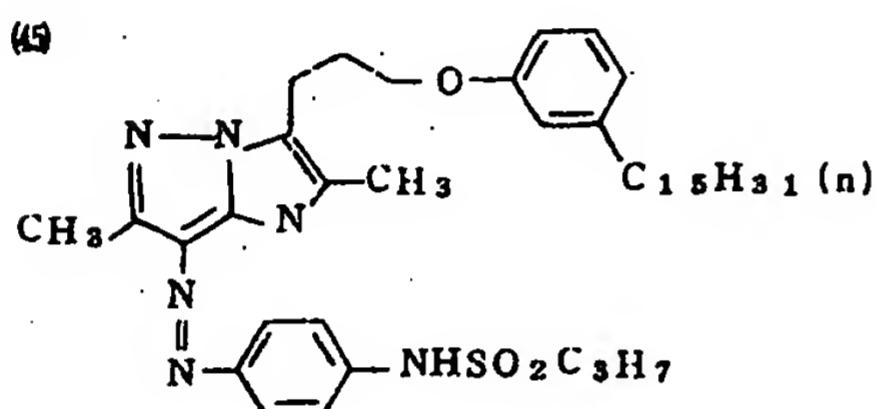
(43)



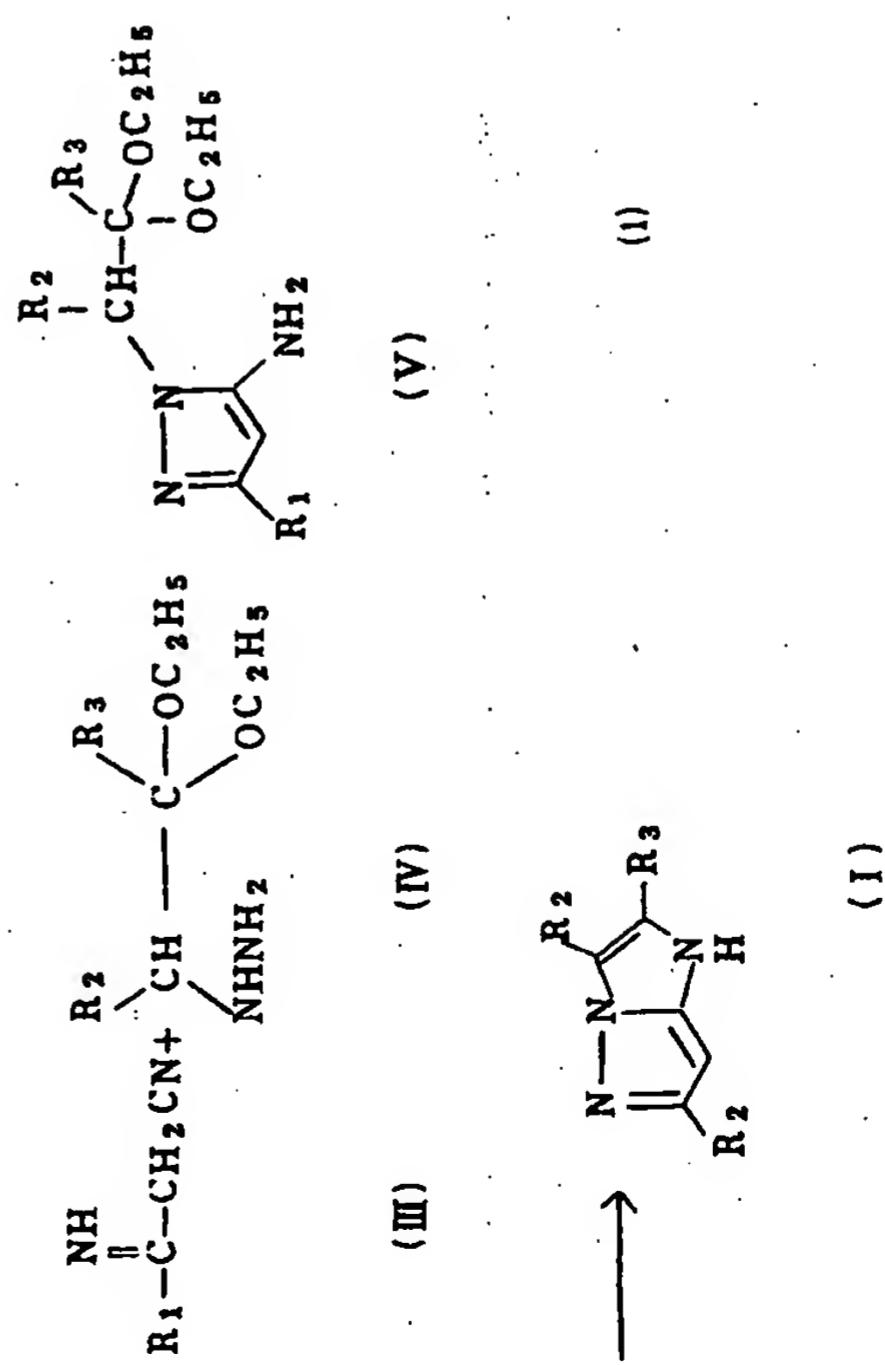
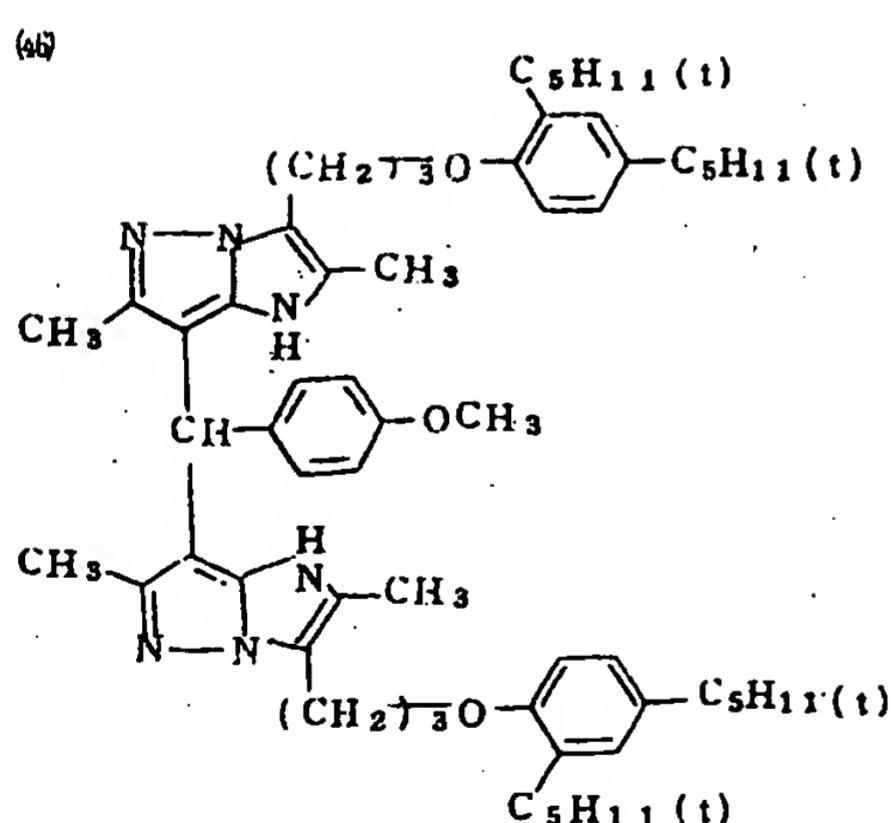
(44)



(45)



(46)

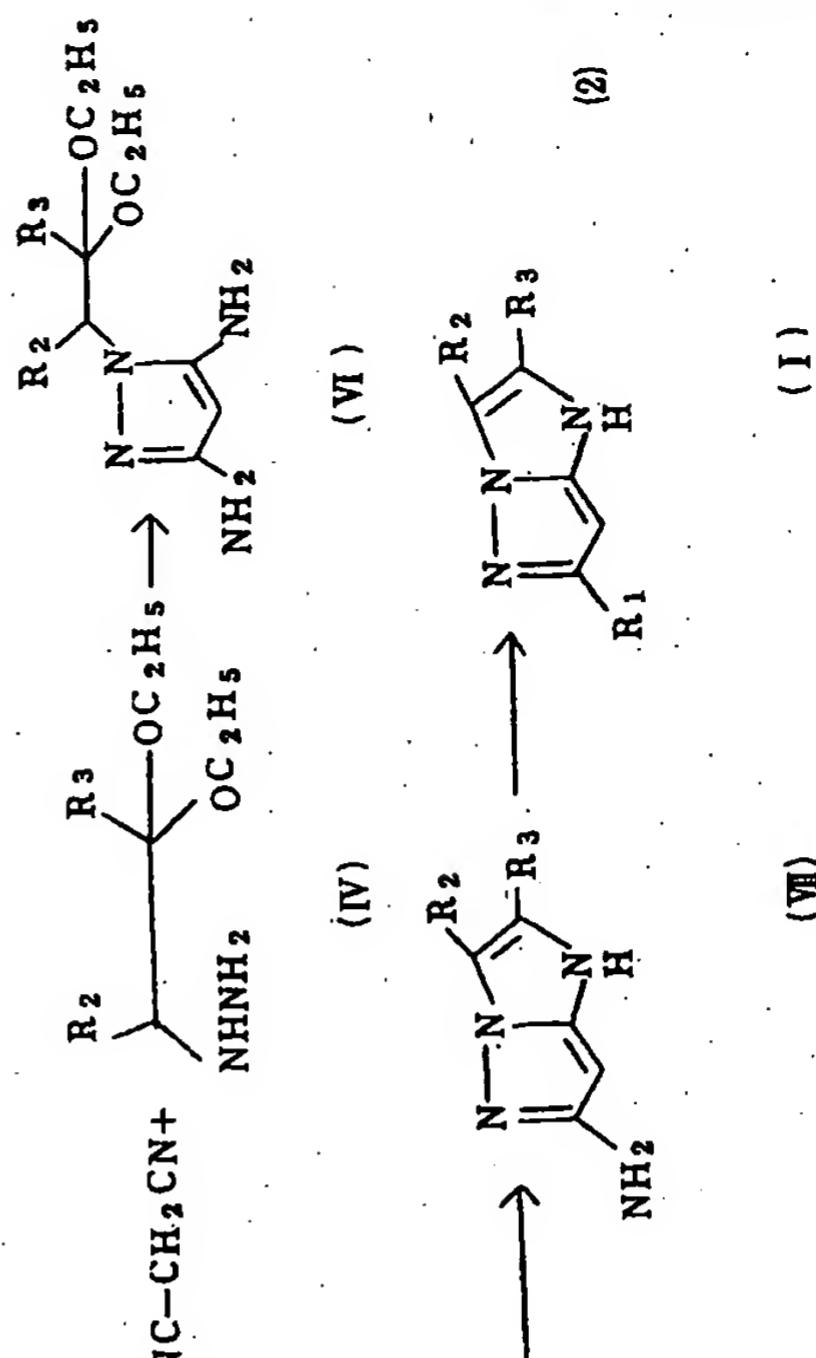


本発明のカブラーは一般的に下記に示す4つの方法で合成することができる。

第1の方法はJ.Heterocyclic Chem.
10巻、411ページ(1973年)に記載され
ている式(1)の方法である。

一般式(III)、(IV)で表わされる化合物は上記文献記載の方法で合成することができる。但し、R₁は水素原子、アリール基を表わし、R₂は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、シアノ基を表わし、R₃は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基を表わす。

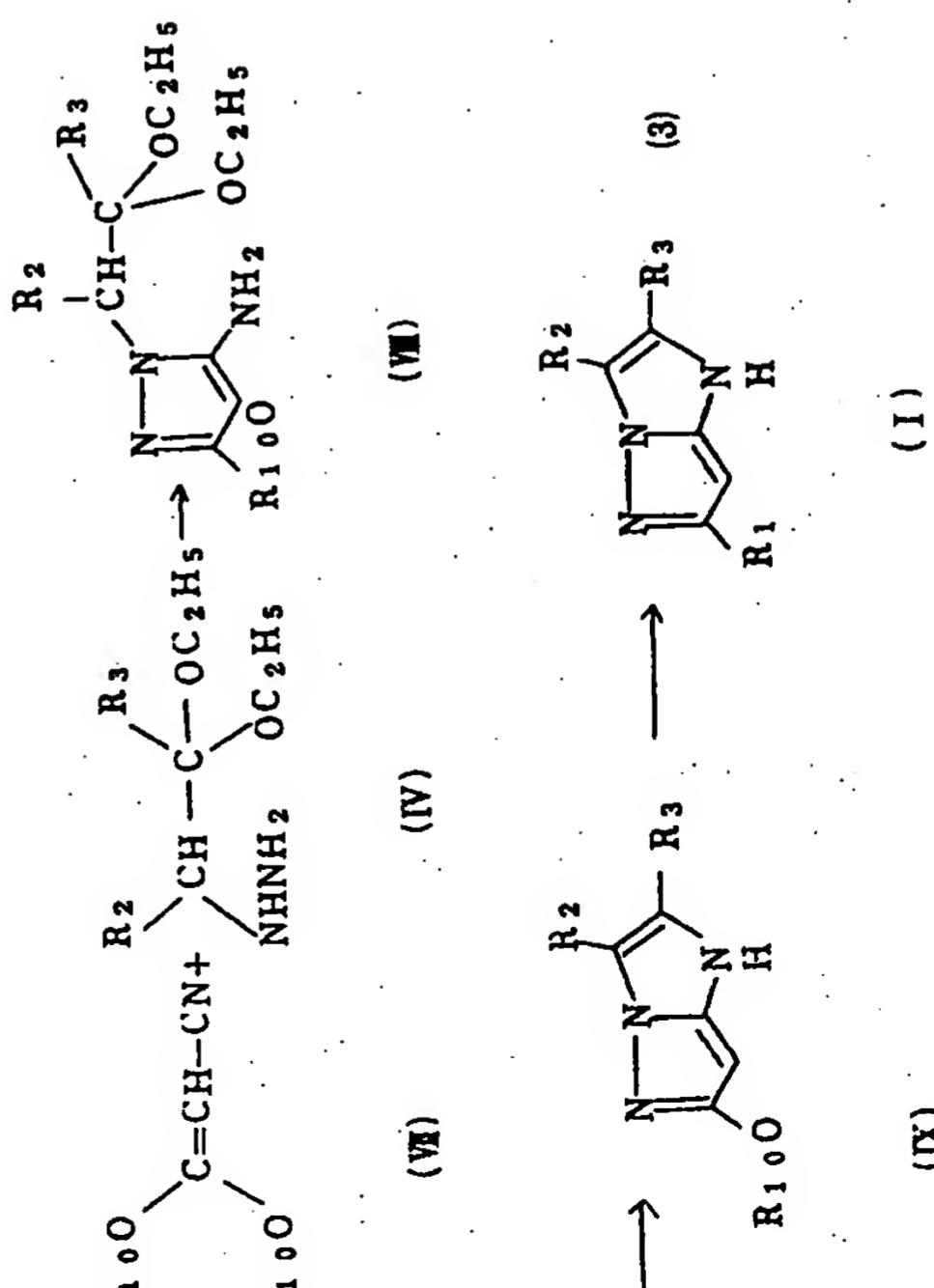
第2の方法は式(2)で表わされる方法である。



一般式(VII)を使用し、種々の置換基を合成することができる。

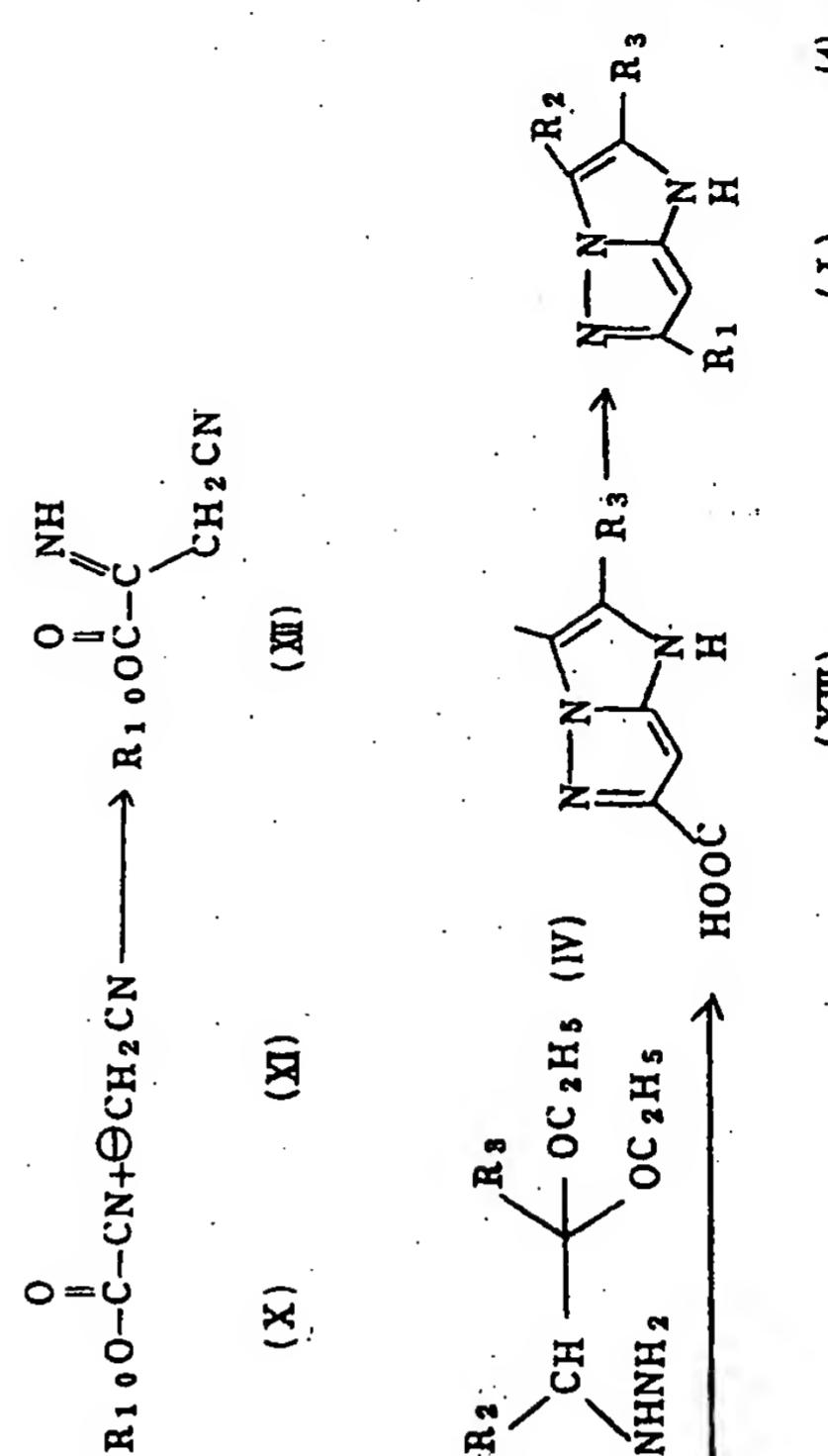
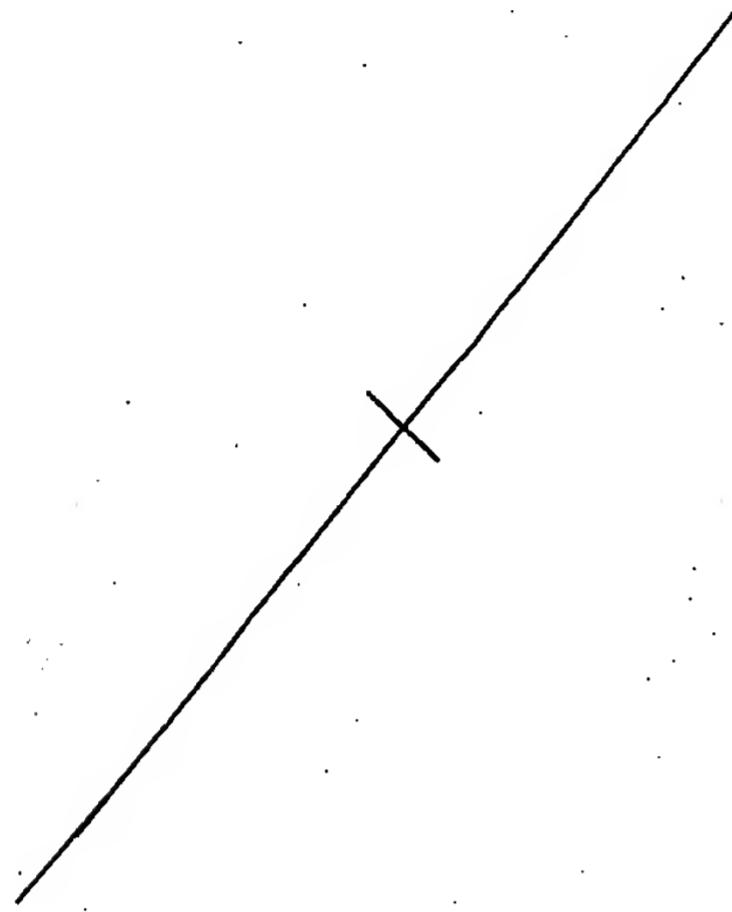
但し、R₁はアシルアミノ基、カルボンアミド基、ウレトイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルフアモイルアミノ基を表わし、R₂は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、シアノ基を表わし、R₃は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。

第3の方法は式(3)で表わされる方法である。



但し R_{10} はアルキル基、アリール基を表わし、 R_1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アニリノ基を表わし、 R_2 は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、シアノ基を表わし、 R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。

第4の方法は式(4)で表わされる方法である。



但し、 R_1 はカルボキシ基、カルバモイル基、アシル基、アミド基、アルコキシカルボニル基を表わし、 R_2 は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、シアノ基を表わし、 R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。

これらの方法の応用により、本発明の請求範囲に含まれる他の化合物も合成することができる。

カツプリング離脱基の一般的な導入法について記す。

(1) 酸素原子を連結する方法

本発明の4当量母核カプラー、イミダゾ[1,2-*b*]ピラゾール型カプラーを実施例1に示すような方法で色素を形成させ、それを酸触媒の存在下で加水分解しケトン体とし、このケトン体を p -d-炭素を触媒とする水素添加、乙酸-酢酸による還元または水素化ホウ素ナトリウムによる還元で、2-ヒドロキシ-イミダゾ[1,2-*b*]ピラゾールを合成することが出来る。これを各種ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結したカプラーが合成できる。(米国特許3,92

6,631号、特開昭57-70817号参照)

(2) 窒素原子を連結する方法

窒素原子を連結する方法には大きく分けて3つの方法がある。第1の方法は、米国特許3,419,391号に記載されているように適当なニトロソ化剤でカツプリング活性位をニトロソ化し、それを適当な方法で還元(例えば、 p -d-炭素等を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)し、2-アミノ-イミダゾ[1,2-*b*]ピラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米国特許第3,725,067号に記載の方向、すなわち: 適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフリル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブロモコハク酸イミド等によつて2位をハロゲン化し、その後、特公昭56-45135号に記載の方法で窒素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、

7位に窒素原子で連結したカブラーを合成することができる。酸素原子で連結した化合物のうち、7位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で合成することができる。

第3の方法は、6πまたは10π電子系芳香族窒素ヘテロ環を7位に導入する場合に有効な方法で、特公昭57-36577号に記載されているように前記番2の方法で合成した7-ハロゲン体に対して2倍モル以上の6πまたは10π電子系芳香族窒素ヘテロ環を添加し50°～150°Cで無溶媒加熱するか、またはジメチルホルムアミド、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性極性溶媒中、30°～150°で加熱することによって7位に窒素原子で連結した芳香族窒素ヘテロ環基を導入することができる。

(3) イオウ原子を連結する方法

芳香族メルカブトまたはヘテロ環メルカブト基が7位に置換したカブラーは米国特許3,227,554号に記載の方法、すなわちアリールメルカブタン、ヘテロ環メルカブタンおよびその対応す

るジスルフィドをハロゲン化炭化水素系溶媒に溶解し、塩素または塩化スルフリルでスルフェニルクロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した4当量イミダゾ[1,2-b]ピラゾール系カブラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカブト基を7位に導入する方法としては米国特許4,264,723号記載の方法、すなわちカブラーのカップリング活性位置にメルカブト基を導入し、このメルカブト基にハライドを作用させる方法とS-(アルキルチオ)イソチオ尿素、塩酸塩(または臭素酸塩)によつて一工程で合成する方法とが有効である。

(4) 炭素原子を連結する方法

ジアリールメタン系化合物を離脱するカブラーは特公昭52-34937に記載の方法、アルデヒドビス型カブラーは、特開昭51-105820、同53-129035、同54-48540に記載の方法で合成することができる。

合成例1(例示カブラー(1))

6-メチルイミダゾ[1,2-b]ピラゾー

ルの合成

無水のヒドラジン20mlとプロモアセトアルデヒド31.8を100mlの無水エタノール中6時間加熱還流した、室温に戻した後減圧濃縮し、残渣にエーテルを加え更に濃い水酸化ナトリウム水溶液を加え攪拌した後、エーテル層を分離し、炭酸カリウムで乾燥、減圧濃縮し、14gの粗ヒドラジノアセトアルデヒドジエチルアセタールを得た。これを減圧蒸留して10g(42%)の純品を得た。

このアセタール6.0gとジアセトニトリル3.3gを無水エタノール中15時間加熱還流し、溶媒除去後減圧蒸留することにより、6.0gの1-(2,2-ジエトキシエチル)-5-アミノ-3-メチルピラゾール(A)を得た。収率71%。

この(A)をエタノール200ml、20%硫酸水溶液80ml中5時間加熱還流し、冷却後過剰の固体の炭酸ナトリウムを加え、ろ過し、溶媒を除去し、そして得られた残渣を再結晶して、1.4gの6-メチルイミダゾ[1,2-b]ピラゾー

ルを得た。収率41%。

融点 177-179°

質量分析 121(M+, b.p.)

元素分析値 C(%) H(%) N(%)

理論値 59.49 5.82 34.69

測定値 59.52 5.99 34.52

核磁気共鳴スペクトル(CDCl₃)

2.39(3H, s), 5.45(1H, s), 6.76(1H, d, J=2.3), 7.19(1H, d, J=2.3)

合成例2(例示カブラー(2))

3,6-ジメチルイミダゾ[1,2-b]ピラゾールの合成

プロピオンアルデヒドから既知の方法により得られたα-プロモプロピオンアルデヒドジエチルアセタールよりヒドラジノプロピオンアルデヒドジエチルアセタールを合成した。収率50%。

これから、3,6-ジメチルイミダゾ[1,2-b]ピラゾールは31%の収率で合成できた。方法は合成例1と同じである。

(融点) 202°C (分解、封管中)
 質量分析 135 (M+, bp)
 元素分析値 C (%) H (%) N (%)
 理論値 62.20 6.71 31.09
 測定値 62.15 6.66 30.98
 核磁気共鳴スペクトル (DMSO-d₆)
 2.37 (3H, d, J=1.8), 3.
 45 (3H, s), 5.47 (1H, s),
 6.71 (1H, br q, J=1.8)

合成例3 (例示カプラー(9))

6-メチル-3-フェニルイミダゾ[1,2-b]ピラゾールの合成

フェニルアセトアルデヒドから既知の方法により得られたフェニルプロモアセトアルデヒドジエチルアセタールよりヒドラジン/フェニルアセトアルデヒドジエチルアセタールを66%の収率で合成した。これから6-メチル-3-フェニルイミダゾ[1,2-b]ピラゾールは上述の方法により40%の収率で合成できた。

(融点) 190°C (分解、封管中)

質量分析 197 (M+, bp)
 元素分析値 C (%) H (%) N (%)
 理論値 73.07 5.62 21.30
 測定値 73.15 5.58 21.21
 核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)
 2.46 (3H, s), 5.54 (1H, s), 7.00 (1H, α; J=3.0), 7.28-7.50 (3H, m), 7.94-8.12 (2H, m)

合成例4

類似カプラー(2), (5), (9)の合成

これらはすべて、上記と類似の方法により合成することができた。

本発明のカプラーは感光材料へ添加してもよいし、発色現像浴に添加して用いてもよい。感光材料への添加量はハロゲン化銀/モル当り2×10⁻³モル~5×10⁻¹モル、好ましくは1×10⁻²~5×10⁻¹モルであり、発色現像液に添加して用いるときは浴1000cc. 当り0.01~0.1モル、好ましくは0.01~0.05モルが適

当である。

本発明において本発明のカプラーの他に用いることのできるカプラー類としては以下の如き色素形成カプラー、即ち、発色現像処理において芳香族/級アミン現像液(例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など)との酸化カップリングによつて発色しうる化合物を、例えばマゼンタカプラーとして、5-ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルクマロンカプラー、開鎖アシルアセトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー(例えばベンゾイルアセトアニリド類、ビパロイルアセトアニリド類)、等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラー、及びフェノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有する非拡散性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラードカ

プラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー(いわゆるDIRカプラー)であつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なつた2層以上に添加することも、もちろん差支えない。

カプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。例えばフタル酸アルキルエステル(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど)、リン酸エステル(ジフェニルフェオスフェート、トリフェニルフェオスフェート、トリクロジルフェオスフェート、ジオクチルブチルフェオスフェート)、クエン酸エステル(例えばアセチルクエン酸トリブチル)、安息香酸エ

ステル（例えば安息香酸オクチル）、脂肪族カルボン酸アミド（例えばジエチルラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブトキシエチルサクシネート、ジエチルアセレート）、トリメシン酸エステル類（例えばトリメシン酸トリブチル）など、又は沸点約30°Cないし150°Cの有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 α -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルfonyl酸の如き酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール

画像をあたえるように選ぶと都合がよい。シアノ発色剤から形成されるシアノ染料の最大吸収帯は約600から720nmの間であり、マゼンタ発色剤から形成されるマゼンタ染料の最大吸収帯は約500から580nmの間であり、黄色発色剤から形成される黄色染料の最大吸収帯は約400から480nmの間であることが好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい、その具体例は、米国特許2,360,290号、同2,336,327号、同2,403,721号、同2,418,613号、同2,675,314号、同2,701,197号、同2,704,713号、同2,728,659号、同2,732,300号、同2,735,765号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、同52-146235号、特公昭50-23813号等に記載さ

れている。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば米国特許3,533,794号に記載のもの）、4-チアゾリドジ化合物（例えば米国特許3,314,794号、同3,352,681号に記載のもの）、ベンゾフエノン化合物（例えば特開昭46-2784号に記載のもの）、ケイビ酸エステル化合物（例えば米国特許3,705,805号、同3,707,375号に記載のもの）、ブタジエン化合物（例えば米国特許4,045,229号に記載のもの）、あるいは、ベンゾオキシドール化合物（例えば米国特許3,700,455号に記載のもの）を用いることができる。さらに、米国特許3,499,762号、特開昭54-48535号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカプラー（例えば α -ナフトール系のシアノ色素形成カプラー）や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。こ

れらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。なかでもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。用い得る染料の具体例は、英國特許584,609号、同1,177,429号、特開昭48-85130号、同49-99620号、同49-114420号、同52-108,115号、米国特許2,274,782号、同2,533,472号、同2,956,879号、同3,148,187号、同3,177,078号、同3,247,127号、同3,540,887号、同3,575,704号、同3,653,905号、同3,718,472号、同4,071,

312号、同4,070,352号に記載されたものである。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチル色素類、その他によつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核、及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオ

キサゾール核、ベンゾキサゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリジン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバカルビツール酸核などの5～6員異節環核を適用することができる。

有用な増感色素としては例えば、ドイツ特許929,080号、米国特許2,231,658号、同2,493,748号、同2,503,776号、同2,519,001号、同2,912,329号、同3,656,959号、同3,672,897号、同3,694,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、英国特許1,242,588号、特公昭44-14030号、同52-24844号に記載されたものを

挙げることが出来る。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,703,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許1,344,281号、同1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12,375号、特開昭52-110,618号、同52-109,925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を無効的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含

んでもよい。例えば、含蜜素異節環基で置換されたアミノスチルベン化合物（たとえば米国特許2,933,390号、同3,635,721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（たとえば米国特許3,743,510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許3,615,613号、同3,615,641号、同3,617,295号、同3,635,721号に記載の組合せは特に有用である。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができるし処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、18°Cから50°Cの間に選ばれるが、18°Cより低い温度または50°Cを超える温度としてもよい。目的に応じ、銀画像を形成する現像処理（黑白写真処理）、或いは、色素像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

カラー現像液は、一般に、発色現像主葉を含む

アルカリ性水溶液から成る。発色現像主薬は公知の一級芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（例えば4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N- β -ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- β -ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- β -メトキシエチルアニリンなど）を用いることができる。

この他 L. F. A. Mason 著 Photographic Processing Chemistry (Focal Press 刊、1966年) の P 226~229、米国特許 2,193,015号、同 2,592,364号、特開昭48-64933号などに記載のものも用いてよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如き pH

緩衝剤、臭化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、1-フェニル-3-ビラゾリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許 4,083,723号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開 (OLS) 2,622,950号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えは鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えは、フェリシアン化合物、重クロム酸塩、鉄(III)また

はコバルト(III)の有機錯塩、例えはエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノボリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフエノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許 3,042,520号、同 3,241,966号、特公昭45-8506号、特公昭45-8836号などに記載の漂白促進剤、特開昭53-65732号に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常水溶性銀塩（例えは硝酸銀）溶液と水溶性ハロゲ

ン塩（例えは臭化カリウム）溶液とをゼラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくれる。このハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀のほかに、混合ハロゲン化銀、例えは塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀等を用いることができる。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（球状または球に近似の粒子の場合は、粒子直径、立方体粒子の場合は、棱長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表す）は、2μ以下が好ましいが、特に好ましいのは0.4μ以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれでもよい。

これらのハロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八面体、その混合晶形等どれでもよい。

又、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀写真乳剤を混合してもよい。更に、ハロゲン化銀粒子の結晶構造は内部まで一様なものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英國特許 635,841号、米国特許 3,622,318号に記載されているような、いわゆるコンバージョン型のものであつてもよい。又、潜像を

主として表面に形成する型のもの、粒子内部に形成する内部潜像型のもののいずれでもよい。これらの写真乳剤はMees(ミース)著、“The Theory of Photo-graphic Process”(ザ・セオリー・オブ・ホトグラフィック・プロセス)、MacMillan社刊; P.Grafkides(ピー・グラフキデ)著、“Chimie Photographique”(シミー・ホトグラフィック)、Paul Montel社刊(1957年)等の成書にも記載され、一般に認められている。P.Grafkides著“Chimie et Physique Photographique”(Paul Montel社刊、1967年) G.F.Duffin著“Photographic Emulsion Chemistry”(The Focal Press刊、1966年)、V.L.Zelikman et al著“Making and Coating Photographic Emulsion”(The Focal Press刊、1964年)などに記載された方法を用いて調整することができる。

即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれ

でもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中の pAg を一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させてもよい。

乳剤は沈殿形成後あるいは物理熟成後に、通常可溶性塩類を除去されるが、そのための手段としては古くから知られたゼラチンをゲル化させて行

ラヌーデル水洗法を用いてもよく、また多価アニオンより成る無機塩類、例えば硫酸ナトリウム、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー(例えばポリスチレンスルホン酸)、あるいはゼラチン誘導体(例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど)を利用した沈降法(フロキユレーション)を用いてもよい。可溶性塩類除去の過程は省略してもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、いわゆる未後熟(Primitive)乳剤を用いることでもできるが、通常は化学増感される。化学増感のためには、前記GrafkidesまたはZelikmanらの著書あるいはH·Frieser編“Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silber-halogeniden”(Akademische Verlagsgesellschaft, 1968)に記載の方法を用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帯電

防止、スペリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良(例えば、現像促進、硬調化、増感)等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサポニン(ステロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体(例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリブロピレングリコール結合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコーンのポリエチレンオキサイド付加物類)、グリシドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルエノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤；アルキルカルボン酸塩、アルキルスルfonyl酸塩、アルキルベンゼンスルfonyl酸塩、アルキルナフタレンスルfonyl

酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミンオキシド類などの両性界面活性剤；アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ビリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

本発明に用いられるマゼンタカブラーから形成されるマゼンタ色画像は下記一般式(II)で表わされる色像安定化剤と併用することによつて耐光堅牢性が向上する。

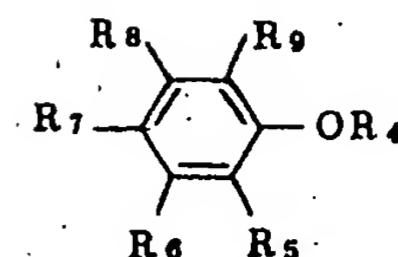
216号明細書、特開昭55-21,004号、同54-145,530号明細書、英國特許公開2,077,455号、同2,062,888号明細書、米国特許3,764,337号、同3,432,300号、同3,574,627号、同3,573,050号明細書、特開昭52-152225号、同53-20327号、同53-17,729号、同55-6321号明細書、英國特許1,347,556号、英國特許公開2,066,975号明細書、特公昭54-12,337号、同48-31,625号明細書、米国特許3,700,455号明細書に記載された化合物をも含む。

本発明の好ましい実施態様は本発明のカブラーを含んだハログン化銀カラー感光材料である。

実施例1

本発明のカブラー(I)、および下記化学構造式Aで表わされる比較カブラー、それぞれ1.1mモルを10mlのエタノールに溶解し、この中にカラーレンジ主張である4-N-エチル-N-(2-メ

一般式(II)

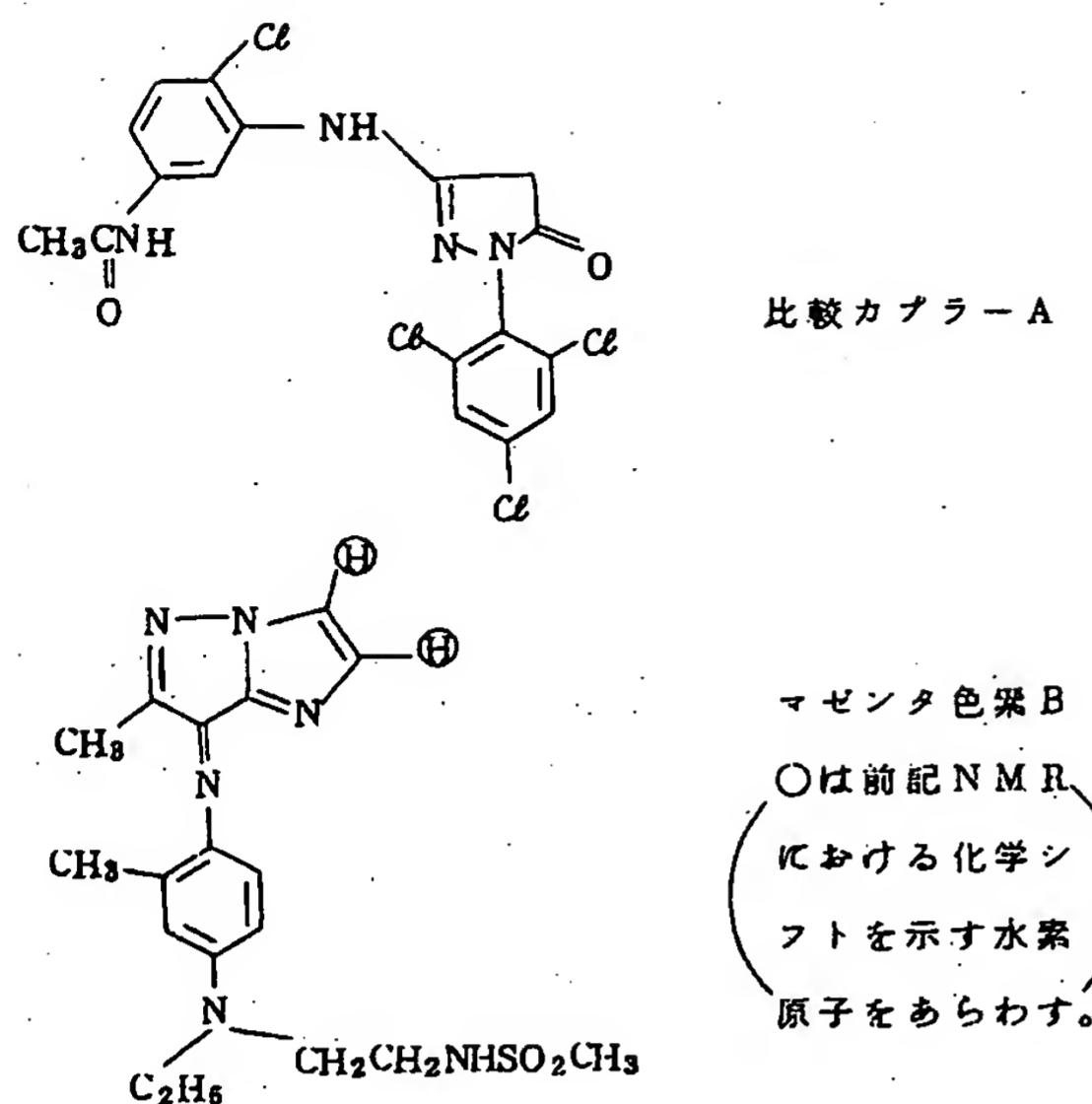


但し、R₄は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉は各々水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表わし、R₇はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基を表わす。またR₄とR₅は互いに閉環し、5員または6員環を形成してもよく、その時のR₇はヒドロキシ基、アルコキシ基を表わす。さらにまたR₄とR₅が閉環し、メチレンジオキサ環を形成してもよい。さらにまたR₇とR₈が閉環し、5員の炭化水素環を形成してもよく、その時のR₄はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。

これらの化合物は、米国特許3,935,016号、同3,982,944号、同4,254,

タンスルホンアミドエチル)アミノ-2-メチルアニリン硫酸塩、3mモル懸濁させ、次に無水炭酸ナトリウム12.9mモルを5mlの水に溶解した水溶液を添加し、室温で搅拌した。この混合液の中に、過硫酸カリウム2.4mモルを含む10mlの水溶液を徐々に滴下した。

室温で1時間良く搅拌した後50mlの酢酸エチルと30mlの水を加え抽出操作を行なつた。酢酸エチル層を飽和食塩水でよく洗浄した後、溶媒を除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトで分離した。溶離液はエチルエーテルで行なつた。本発明のカブラー、1から得られたマゼンタ色素のNMRスペクトルは重アセトン(アセトンd₆)中、芳香族領域にカラー現像主張部分の吸収のほかにδ7.25ppm(1H, d, J=1, 2Hz)、7.45ppm(1H, d, J=1, 2Hz)の吸収が観測されることから下記化学構造式Bが確認された。



マゼンタ色素Bと比較カプラーAから形成されたマゼンタ色素の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを図1に示す。両者の吸収スペクトルの最高濃度を1.0に規格化して比較した。

図1からわかるように本発明のカプラーは400～430 nm付近の副吸収がなく、長波長側の裾がシャープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合に色再現上有利である事がわかる。

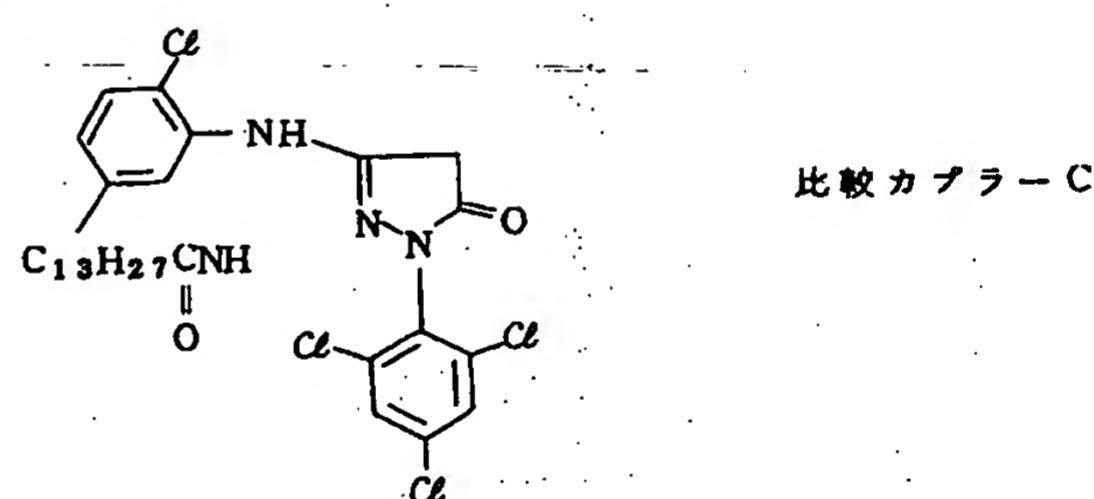
図2に本発明のカプラー(8), (9)を4-N-エチル-N-(2-メタンスルホンアミドエチル)アミノ-2-メチルアニリンを使用して同一の方法で合成した、それぞれマゼンタ色素C、マゼンタDの酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを示す。比較カプラーAから形成される色素とともに吸収スペクトルの最高濃度を1.0に規格化して比較した。

図2からもわかるように本発明のカプラーは置換基の種類の変化によつて最大吸収波長の位置は変化させることが可能であり、その上、400～430 nm付近の副吸収がなく、長波長側の裾が

シャープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合、色再現上有利である事が、さらにわかる。

実施例2

下記に示す比較カプラーC、138 ICトリオクチルホスフェート1.5 ml、酢酸エチル1.5 mlを加えて溶解し、この溶液をジーセc-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む10%ゼラチン水溶液100 gに加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を緑感性塩素化銀乳剤(Br 4.5モル%、Cl 5.5モル%)300 g(銀/3.5 g含有)と混合し、塗布用助剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硬膜剤: 2-ヒドロキシ乙酸、6-ジクロロ-2-トリアジンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてゼラチン塗布液を塗布し(ゼラチン1 g/m²)乾燥し、フィルムAとした。



一方、本発明のカプラー(2)を5 g、本発明のカプラー(5)を8 g、使用し、上記フィルムAと同じようにしてそれぞれフィルムB、フィルムCを作成した。

同様にして本発明のカプラー(9)を8.2 g使用し、緑感性塩素化銀乳剤200 gを用いた以外は上記フィルムAと同じようにしてフィルムDを作成した。

上記フィルムA～Dを感光計で1000ルツクス/秒で露光し、次の処理液で処理した。

現像液

ベンジルアルコール 1.5 ml

ジエチレントリアミン・酢酸	5 g
KBr	0.4 g
Na ₂ SO ₃	5 g
Na ₂ CO ₃	30 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-(メタンスルホンアミド)エチルアミニン ₃ /2H ₂ SO ₄ ·H ₂ O	4.5 g
水で 1000 ml にする	pH 10.1
漂白定着液	
チオ硫酸アンモニウム (70 wt%)	150 ml
Na ₂ SO ₃	5 g
Na[Fe(EDTA)]	40 g
EDTA	4 g
水で 1000 ml にする	pH 6.8

処理工程 溫度 時間

現像液 33° 3分30秒

漂白定着液 33° 1分30秒

水洗 28~33° 3分

処理した後の色素像濃度をマクベス濃度計ステータスAAフィルターにて測定した。また色素像の分光吸収スペクトルをも測定した。色素像のフィルム上での吸収も実施例1と同様、副吸収がなく長波長側の裾の切れたものであつた。発色特性について下表に掲げる。

フィルム	カプラー	モル比 Ag/Cp	最大濃度	最大吸収波長	副吸収(420 nm における吸収強度*)	
					535 nm	530 nm
A	比較カプラー (C)	6	2.62	535 nm	0.137	0.041
B	本発明のカプラー(2)	6	2.71	530 nm	0.042	0.053
C	(5)	6	2.60	526 nm	0.052	0.053
D	(9)	4	3.10	526 nm	0.053	0.053

* 最大吸収強度を1としたときの相対値

本発明のカプラーは、従来のピラゾロン型カプラーに比べて十分な発色濃度を与える。化合物(9)で代表される二当量カプラーは少ない塗布銀量で高い発色濃度を与えることがわかる。

また420 nm付近の副吸収が本発明のカプラーでは比較カプラーに比べて非常に低く、色再現の良いことを示している。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、色素の吸収スペクトルを示す。

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の吸収スペクトルである。

B…実施例1のカプラー(1)から生成する色素の吸収スペクトルである。

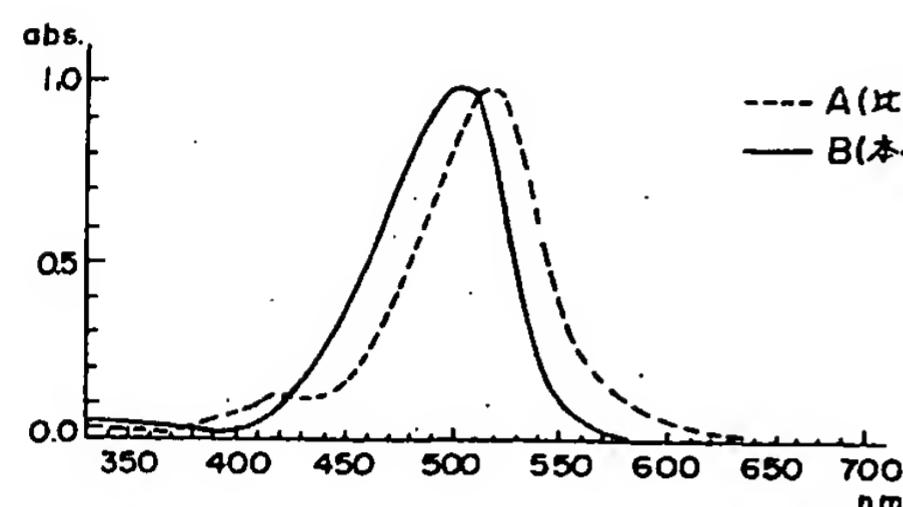
C…実施例1のカプラー(8)から生成する色素の吸収スペクトルである。

D…実施例1のカプラー(9)から生成する色素の吸収スペクトルである。

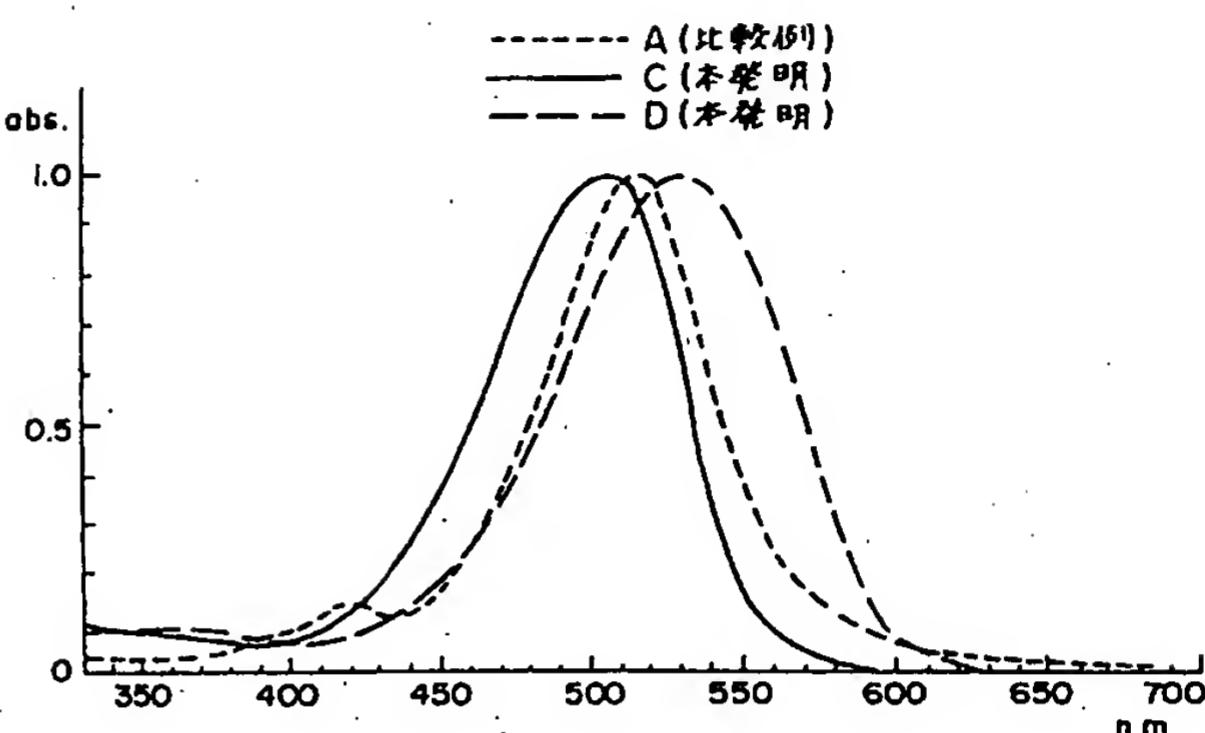
特許出願人 富士写真フィルム株式会社

図面の添付(内容に変更なし)

第一図



第二図



手続補正書

昭和58年3月16日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示

58-023434

昭和58年2月15日出願特許願(B)

2. 発明の名称

マゼンタ色画像形成方法

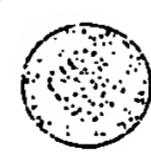
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520) 富士写真フィルム株式会社

代表者 大西 実



4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の箇

5. 補正の内容

明細書第66頁を別紙と差し替える。



フィルム	カナラー	モル比 Ag/Cd	最大濃度	最大吸収波長 (420 nm における吸収強度*)	吸収率 (420 nm における吸収強度*)
A	比較カナラー (1)	6	2.62	535 nm	0.137
B	本発明のカナラー (2)	6	2.71	530 nm	0.041
C	、 (5)	6	2.60	526 nm	0.052
D	、 (9)	4	3.10	526 nm	0.053

* 最大吸収強度を1としたときの相対値

手 続 補 正 書

昭和58年4月28日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第23,434号

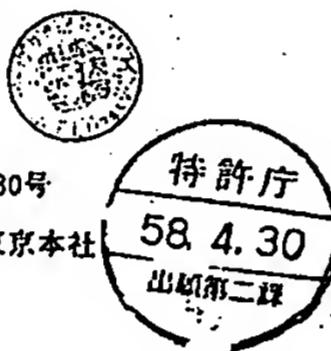
2. 発明の名称 マゼンタ色画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大西賛

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
富士写真フィルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537

アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、
ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、
アリールオキシカルボニル基、アシル基、」を挿入する。

(5) 第5頁12行目の「イオウ原子」の後に
「、炭素原子」を挿入する。

(6) 第6頁2行ないし5行目の「アルキル基(例えば……キシ)プロピル基等)、」を削除し、「アルキル基(炭素数1～3の直鎖、分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、で、これらは酸素原子、窒素原子、イオウ原子、カルボニル基で連続する置換基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、またはハロゲン原子で置換していてもよく、例えば、メチル基、ナロピル基、1-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、2-メタンスルホニルエチル基、3-(3-ペンタデシルフエノキシ)プロピル基、3-(4-(2-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]ドテカ

4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」の欄、「発明の詳細な説明」の欄および「図面の簡単な説明」の欄並びに図面

5. 補正の内容

I 明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙の通り補正する。

II 明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

(1) 第4頁8行目の「探索」を「探索」と補正する。

(2) 第5頁2行目の後に、「但し、式中、R₁、R₂、R₃は水素原子または置換基を表わし、Xは水素原子またはカップリング離脱基を表わす。」を挿入する。

(3) 第5頁3行目の「但し、式中、」を「好ましくは」と補正する。

(4) 第5頁10行目の「またはアルコキシカルボニル基」の前へ「ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、

シアミド)フェニル)プロピル基、ユーエトキシトリデシル基、トリフルオロメチル基、シクロベンチル基、3-(2,4-ジメチルフェノキシ)プロピル基、等)」を挿入する。

(7) 第9頁5行目の「ニル基、等)」の後に「ヘテロ環オキシ基(例えば、ノーフェニルテトラゾール-5-オキシ基、ユーテトラヒドロピラニルオキシ基、等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、等)、カルバモイルオキシ基(例えば、アセチルアミノオキシ基、ベンゾイルアミノオキシ基、等)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基、シブチルメチルシリルオキシ基、等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、等)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基、3-オタタデセニルスルシンイミド基、等)、ヘテロ環チオ基(例えば、ユーベンゾチアソリルチオ基、2,4-ジーフエノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基、ユーピリジルチオ基、等)、スルフィニル基(例えば、ド

デカンスルフィニル基、3-ペントデシルフェニルスルフィニル基、3-フェノキシプロピルチオ基、等)ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基、等)アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基、等)アシリ基(例えば、アセチル基、3-フェニルプロパノイル基、ベンゾイル基、4-ドデシルオキシベンゾイル基、等)」を挿入する。

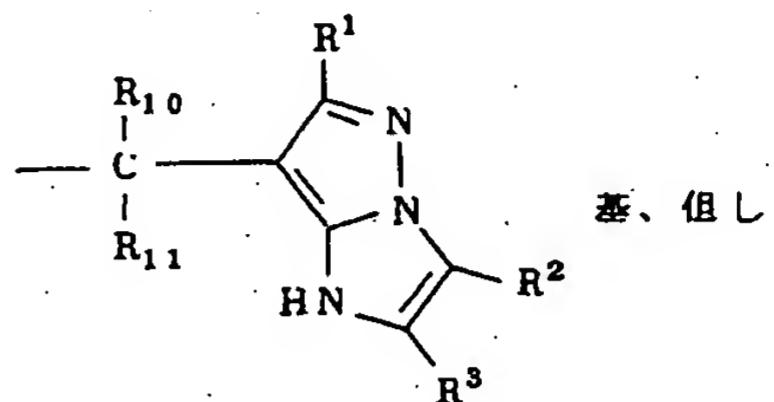
(8) 第9頁17行目の「エテルテトラゾリルオキシ」を「エニルテトラゾリルオキシ」と補正する。

(9) 第10頁14行ないし15行目の「ベンズイミダゾリル基、」の後へ「4-メトキシフェニルアゾ基、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ基、2-ヒドロキシ-4-ブロパノイルフェニルアゾ基、」を挿入する。

(10) 第11頁2行目の「ソチアゾリル基、」の後へ「チオシアノ基、N,N-ジエチルチオカルボニルチオ基、ドデシルオキチオカルボニルチ

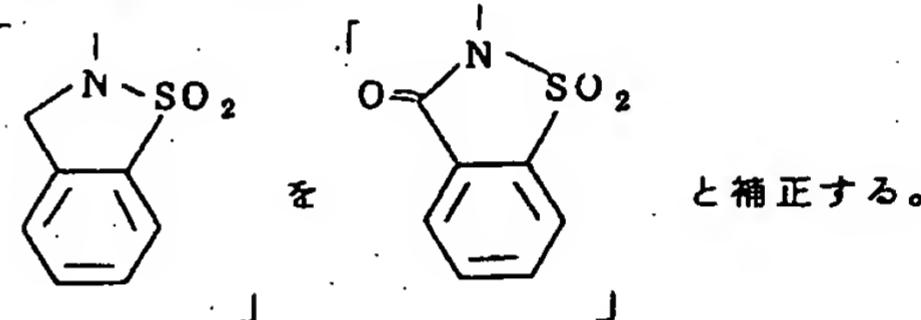
オ基、」を挿入する。

(11) 第11頁2行目の「等」と「を表わし」の間に「、炭素原子で連結する基(例えば、トリフェニルメチル基、ヒドロキシメチル基、

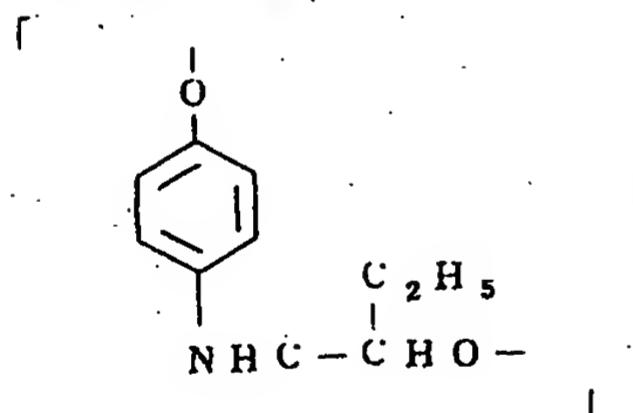


R₁₀, R₁₁は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、R¹, R², R³はすでに定義したと同じ意味を有する、等)」を挿入する。

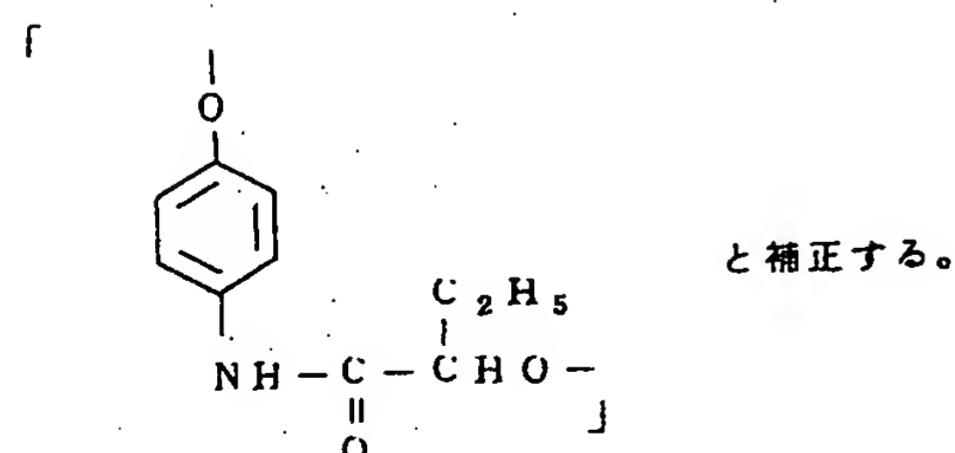
(12) 第19頁1行目の



(13) 第17頁3行目の

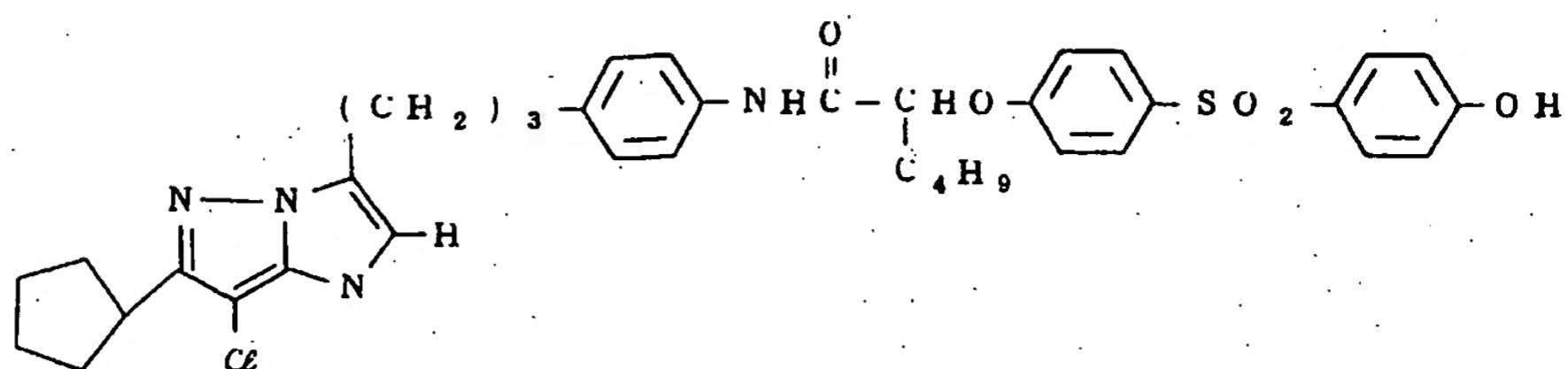


を

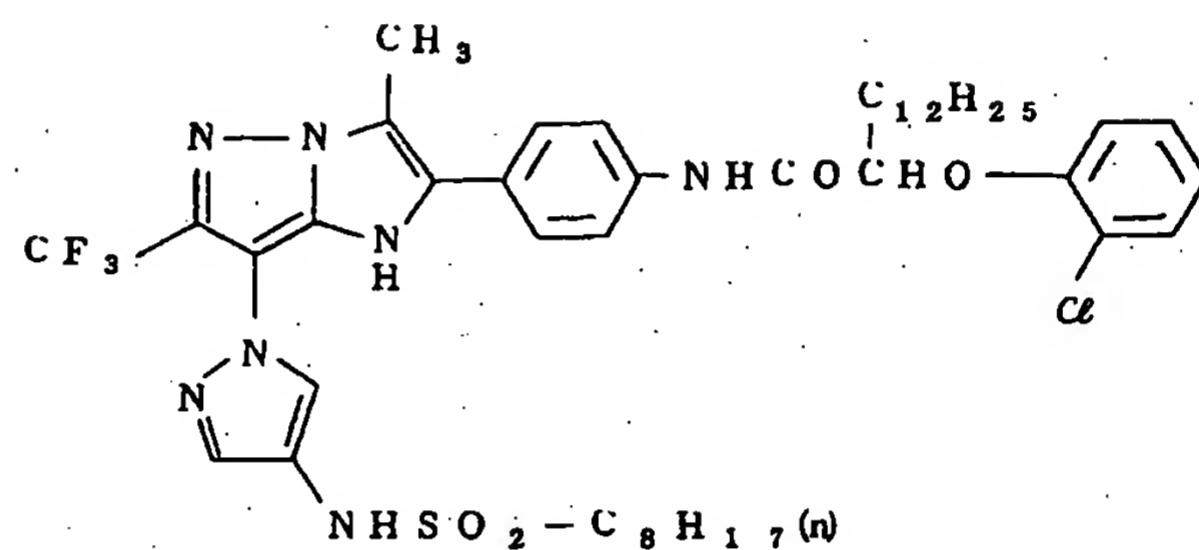


(4) 第23頁の化合物⑥の後に以下の化合物⑩～⑭を挿入する。

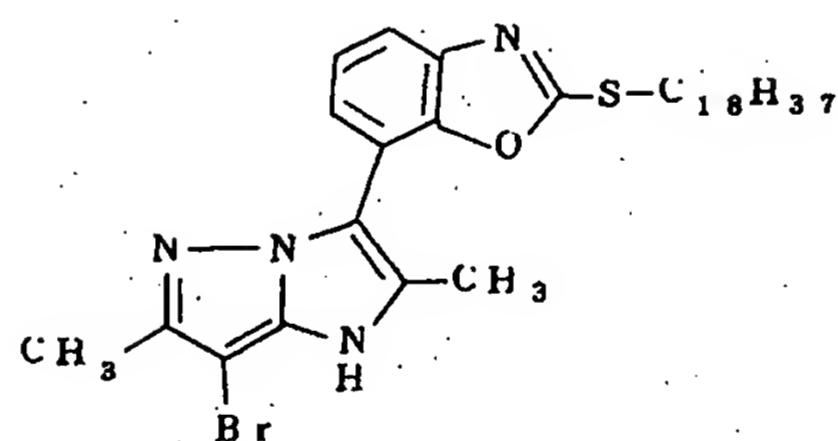
⑩



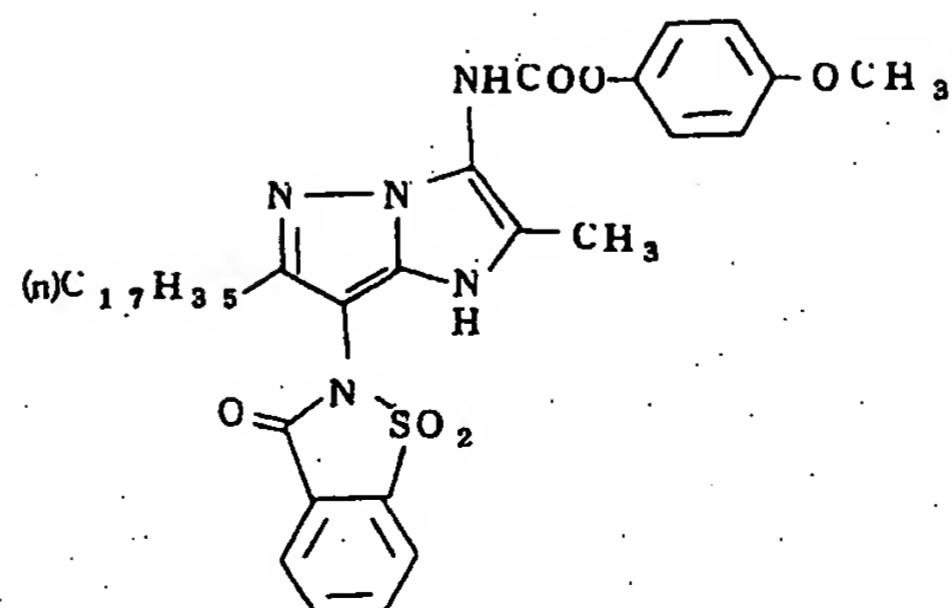
⑪



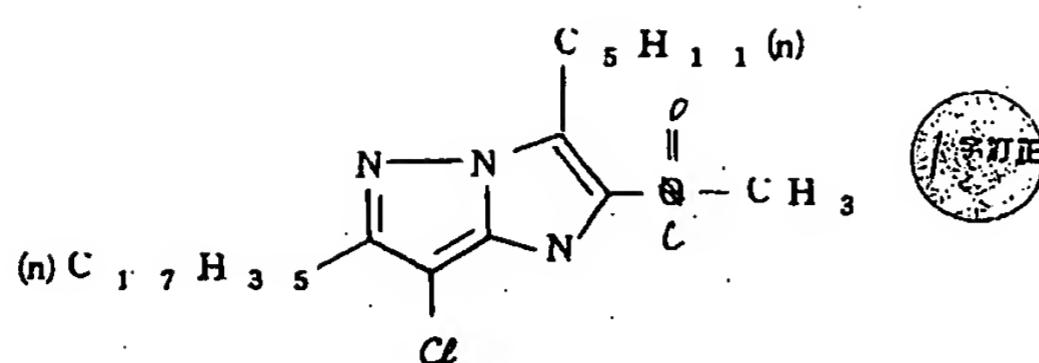
⑫



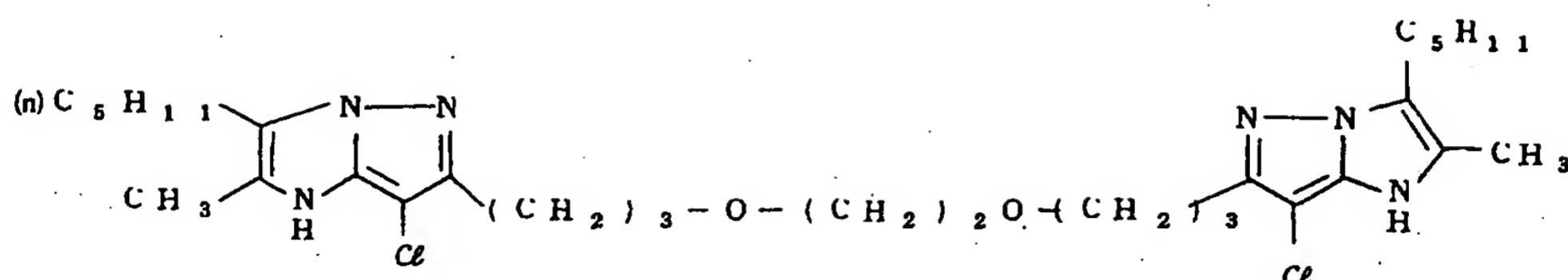
⑬



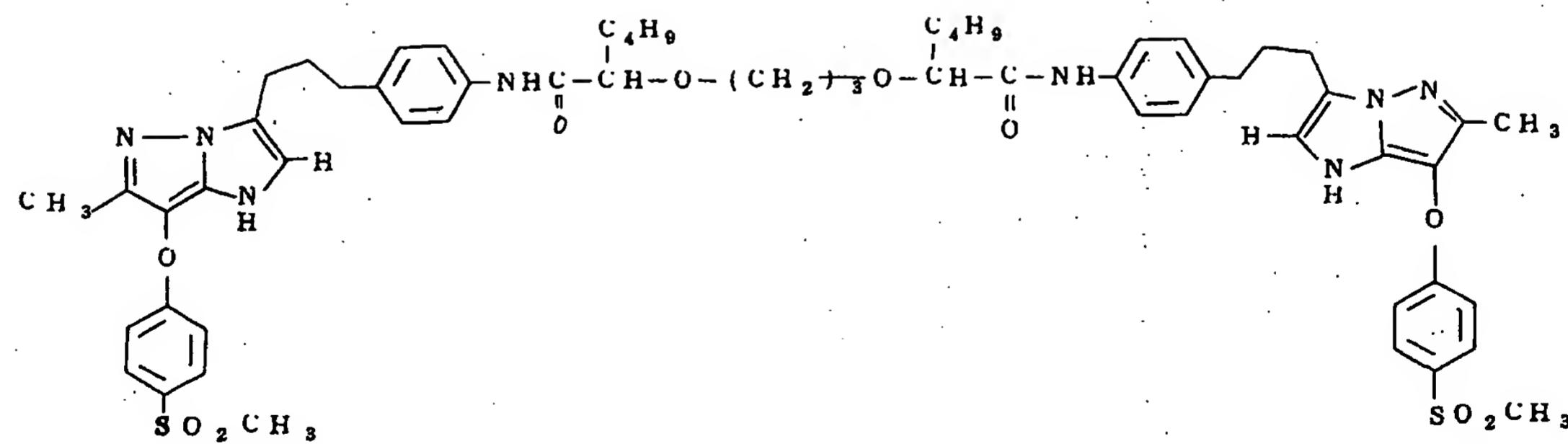
42



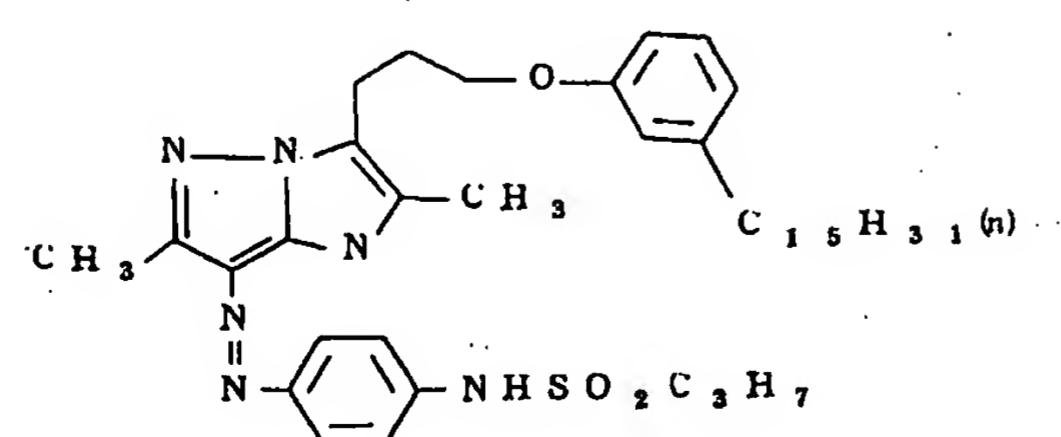
43



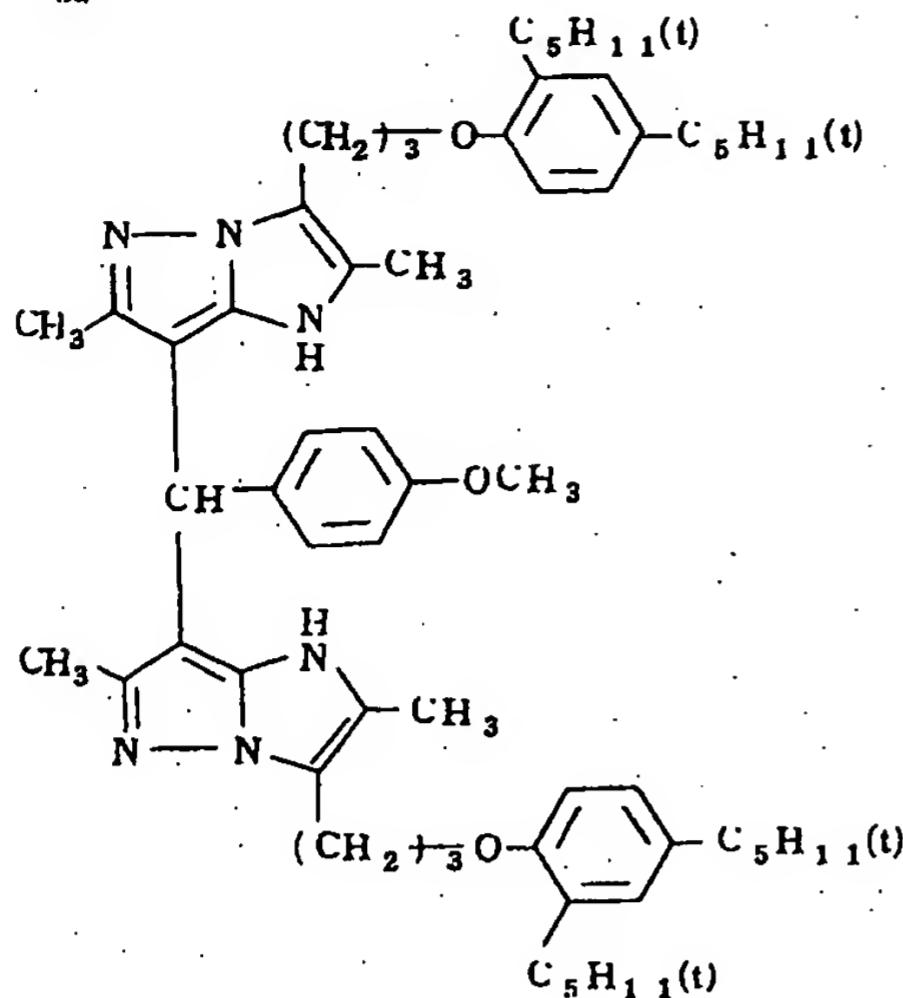
44



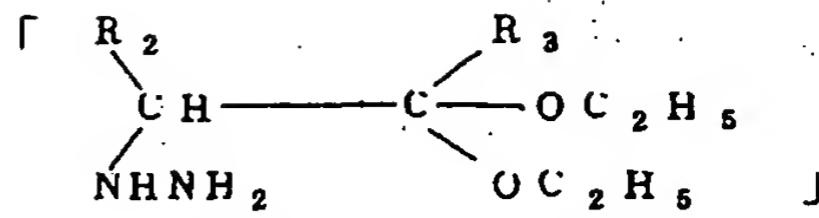
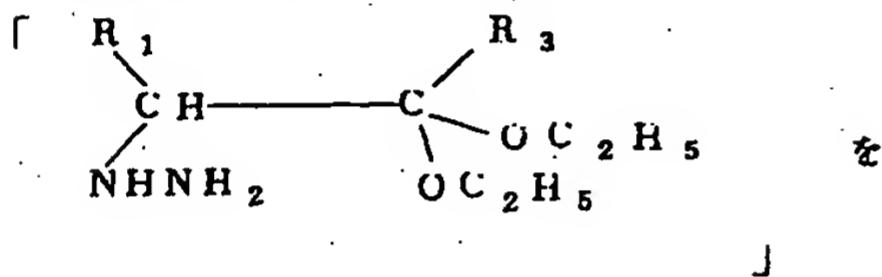
45



(46)



(47) 第24頁2行目の・



と補正する。

(48) 第34頁13行目と14行目の間に「(4)炭素原子を連結する方法」

ジアリールメタン系化合物を離脱するカブラーは特公昭52-34937に記載の方法、アルデヒドビス型カブラーは、特開昭51-105820、同53-129035、同54-48540に記載の方法で合成することができる。」を挿入する。

(49) 第62頁8行目と9行目の間に以下の文章を挿入する。

「図2に本発明のカブラー(8), (9)を4-N-エチル-N-(2-メタンスルホンアミドエチル)アミノ-2-メチルアニリンを使用して同一の方法で合成した。それぞれマゼンタ色素C, マゼンタDの酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを示す。比較カブラーAから形成される色素とともに吸収

スペクトルの最高強度を1.0に規格化して比較した。

図2からもわかるように本発明のカブラーは置換基の種類の変化によつて最大吸収波長の位置は変化させることが可能であり、その上、400~430 nm付近の副吸収がなく、長波長側の鋸がシャープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合、色再現上有利である事が、さらにわかる。」

II 図面の簡単な説明の項を以下のように補正する67頁12行の次の行に以下を挿入する。

「C…実施例1のカブラー(8)から生成する色素の吸収スペクトルである。」

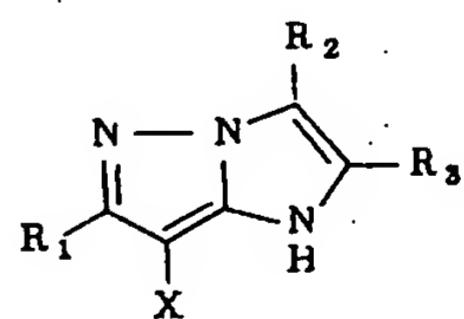
D…実施例1のカブラー(9)から生成する色素の吸収スペクトルである。」

IV 図面に第2図を加える。

別紙

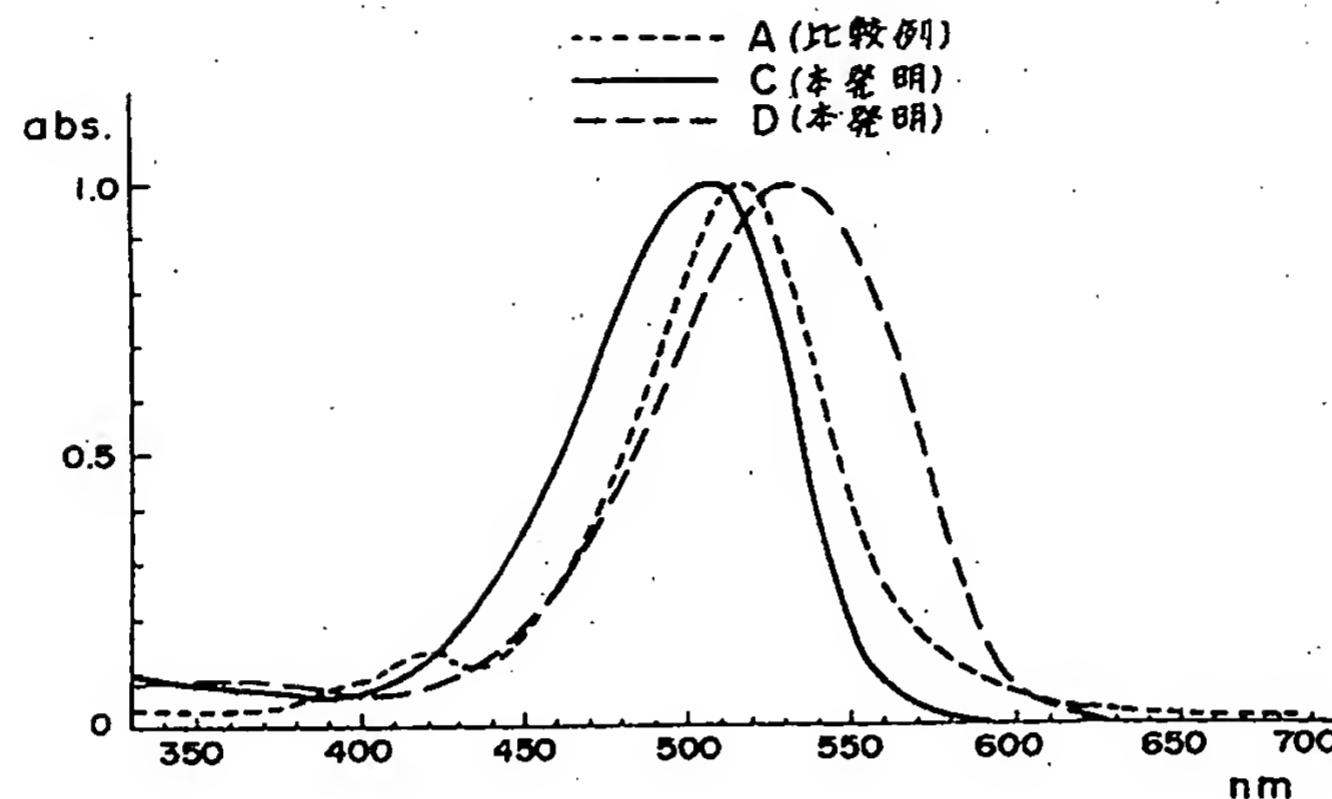
特許請求の範囲

(1) 下記一般式で示されるカブラーの存在下で、ハロゲン化銀感光材料を芳香族一级アミンを含む現像液で現像することを特徴とするマゼンタ色画像形成方法。



但し、式中、R1, R2, R3は水素原子または置換基を表わし、Xは水素原子またはカツブリシング離脱基を表わす。

第 2 図



手 続 補 正 書(方式)

昭和58年 6月 29日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第 23434号

2. 発明の名称 マゼンタ色画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大 西 賢

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
富士写真フィルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537

特許庁
58.6.30
出願第二林

4. 補正命令の日付 昭和58年5月//日
5. 補正の対象 明細書の「図面の簡単な説明」の欄
6. 補正の内容 明細書の「図面の簡単な説明」の欄を別紙と並ぶ。

手 続 補 正 書

昭和59年4月11日

4. 図面の簡単な説明

第1図は色素の吸収スペクトルである。

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の
吸収スペクトルである。B…実施例1のカプラー(1)から生成する色素の
吸収スペクトルである。

特許庁長官 殿

適

1. 事件の表示

昭和58年特願第23434号

2. 発明の名称

マゼンタ色画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者

大 西 賢



59.4.12

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社

電話 (406) 2537

方 式

4. 補正の対象 明細書及び図面

5. 補正の内容

別紙全文